



Marco André Valente Santos

Licenciado em Engenharia do Ambiente

Avaliação do potencial de produção de Biohidrogénio na ETVO da Valorsul

**Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Energias Renováveis**

Orientador: Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar, DCTB - Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa, FCT-UNL

Júri

Presidente: Doutor Luís Filipe Figueira Brito Palma – FCT/UNL

Arguentes: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos – FCT/UNL

Vogal: Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes - FCT/UNL

Dezembro de 2020

Avaliação do potencial de produção de Biohidrogénio na ETVO da Valorsul

Copyright © Marco André Valente Santos, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedicado a ti, que persistes.

Hoje mais do que ontem...

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostava de agradecer ao Professor Doutor Nuno Lapa, pela orientação que me deu em ambos os temas. Não foi uma escolha fácil deixar o laboratório, mas fico grato pela ajuda prestada neste último ano.

No mesmo contexto, tenho de deixar os meus agradecimentos à Eng.^a Inês Martins e Dra. Elena Surra. A vossa ajuda foi indispensável neste último ano e sem vocês não teria sido possível.

Ao Professor João Murta Pina, por ter facilitado tanto os assuntos relativos às dissertações, e do MEER em geral, neste período difícil.

Agradeço também aos meus colegas de curso por serem das pessoas mais empenhadas que conheço. A turma do MEER 18/19 criou um ambiente de entreajuda fantástico que nos permitiu partilhar conhecimento e desenvolver amizades. A faculdade não se faz só!

A todos os meus amigos, a melhor parte da vida académica foram vocês, sem dúvida alguma, e ainda bem que continuam na minha vida! Obrigado por me terem apoiado nesta nossa fase e por terem acreditado em mim.

Ao Diogo Dias, um grande obrigado por me teres chateado o tempo todo para acabar a tese e por me tranquilizares nos momentos de ansiedade. Pois muito.

Aos meus pais, Alcina e Alcino, por me apoiarem desde o início da minha vida académica, mesmo quando não percebiam do que estava a falar. Obrigado por me apoiarem nas minhas decisões, incluindo voltar à faculdade. Espero deixar-vos orgulhosos.

Obrigado aos meus irmãos, Sérgio e Duarte. São vocês quem quero levar ao palco sempre que queimar fitas. Tudo o que quero é ser um exemplo para vocês.

Resumo

Este estudo surge no âmbito da dissertação de Engenharia em Energias Renováveis e teve por objetivo avaliar o potencial energético gerado a partir do hidrogénio obtido por via de fermentação escura (FE), nas instalações da Estação de Tratamento e Valorização Orgânica (ETVO) da Valorsul.

Foram simulados três cenários de produção de energia com base em resultados experimentais de trabalhos, realizados na FCT NOVA, com o propósito de otimizar os processos de Digestão Anaeróbia (DA) e FE a partir do hidrolisado da Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos (FORSU) proveniente da Valorsul. O primeiro cenário (C1) descreve a aplicação do biogás obtido na DA em motores de cogeração em que se obteve uma produção anual de 21,3 GWh de energia elétrica, para um volume de hidrolisado de FORSU à entrada do processo biológico de 25 785 t. O valor publicado pela própria Valorsul para a mesma quantidade de resíduos foi de 9,2 GWh. O segundo cenário (C2) contempla a adaptação do tanque de hidrólise para a realização de FE a montante dos biorreatores de DA, de onde resulta, para a mesma quantidade de FORSU, a geração de 373 MWh de eletricidade por contributo do bioH_2 e 41,9 GWh de eletricidade por contributo do CH_4 . A produção de energia no C2 é conseguida através da aplicação da mistura de biogás enriquecido (bioH_2 e CH_4) nos motores de cogeração a biogás da ETVO. No terceiro cenário (C3) é avaliado o potencial de produção para o mesmo volume de gases obtido em C3, mas com a aplicação do bioH_2 numa célula de combustível do tipo PEM ($1,7 \text{ kWh.m}^{-3}\text{H}_2$) de onde se obteve uma produção de energia elétrica de 700 MWh. Foram estimadas as quantidades de CO_2 produzido nos três cenários com 12 937 t, 11 802 t e 10 075 t para C1, C2 e C3, respetivamente.

Palavras chave: Biohidrogénio, biometano, caso de estudo, fermentação escura, FORSU, digestão anaeróbia, PEMFC, Valorsul

Abstract

This study is part of the Renewable Energy Engineering dissertation and its aim was to evaluate the energy potential generated from hydrogen obtained through dark fermentation (DF) at the Valorsul Treatment and Organic Valorisation Plant (ETVO) facilities.

There were simulated three scenarios of energy production based on experimental results of works, carried out at FCT NOVA, with the purpose of optimizing the processes of Anaerobic Digestion (AD) and DF from the hydrolysate of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste (FORSU) from Valorsul. The first scenario (C1) describes the application of biogas obtained in the DA in cogeneration engines which obtained an annual production of 21,3 GWh of electric energy, for a volume of hydrolysate of FORSU at the entrance of the biological process of 25 785 t. The value published by Valorsul itself for the same quantity of waste was 9.2 GWh. The second scenario (C2) considers the adaptation of the hydrolysis tank for the realisation of DF upstream of the DA bioreactors, which results, for the same amount of FORSU, in the generation of 373 MWh of electricity by contribution of bioH₂ and 41.9 GWh of electricity by contribution of CH₄. The energy production in C2 is achieved by applying the enriched biogas mixture (bioH₂ and CH₄) in ETVO's biogas cogeneration engines. In the third scenario (C3) the production potential is evaluated for the same volume of gases obtained in C3, but with the application of bioH₂ in a PEM type fuel cell (1,7 kWh.m⁻³H₂) from which an electrical energy production of 700 MWh was obtained. The quantities of CO₂ produced in the three scenarios were estimated at 12 937 t, 11 802 t and 10 075 t for C1, C2 and C3, respectively.

Keywords: Biohydrogen, Biomethane, Case study, Dark Fermentation, Anaerobic Digestion, PEMFC, OFMSW, Valorsul

Índice de Matérias

1	Introdução	1
1.1	Estrutura	1
1.2	Objetivo, Âmbito e Carácter Inovador	1
1.3	Alterações Climáticas, Emissões de Gases com Efeito de Estufa e o Hidrogénio em Portugal	2
2	Revisão da Literatura	7
2.1	O Hidrogénio enquanto vetor energético	7
2.2	Estado de Arte	8
2.2.1	Processos Termoquímicos	8
2.2.2	Processos Eletroquímicos	9
2.2.3	Processos Biológicos	10
2.2.4	Fermentação Escura	11
2.2.5	Sistemas de duas fases	18
2.2.6	Valorização dos produtos da FE e da DA	19
2.2.7	Purificação do bioH ₂	20
2.2.8	<i>Scale-Up</i>	21
3	Caso de Estudo – Estação de Tratamento e Valorização Orgânica da Valorsul	23
4	Metodologia	27
4.1	Cenários	27
4.2	Balanços de massa	29
4.2.1	FORSU	29
4.2.2	Metano	30
4.2.3	BioH ₂	31
4.2.4	Dióxido de Carbono	31
4.2.5	AOVs	33
4.3	Quantificação de Energia	34
4.3.1	Energia elétrica	35

4.3.2	Energia calorífica	35
5	Resultados e Discussão	37
5.1	Cenário 1 – situação atual	37
5.1.1	Volume de biogás	37
5.1.2	Energia produzida	38
5.2	Cenários 2 e 3 – Motores de cogeração e célula de combustível	39
5.2.1	Volume de Hidrogénio	40
5.2.2	Volume de Metano	41
5.2.3	Energia produzida no cenário C2	41
5.2.4	Energia produzida no cenário C3	43
5.3	Comparação entre Cenários.....	45
5.4	Dióxido de Carbono	47
6	Conclusões e Trabalho Futuro.....	49
6.1	Conclusões	49
6.2	Sugestões de Trabalhos Futuros	50
	Referências Bibliográficas	51

Índice de Figuras

Figura 1.1. Evolução das emissões setoriais de CO ₂ eq., em Portugal (REA, 2019).....	2
Figura 2.1. Processos de Produção de Hidrogénio (Adaptado de Singh et al., 2015).....	8
Figura 2.2. Vias metabólicas de produção de bioH ₂ a partir de glucose, por fermentação, em condições anaeróbias.....	13
Figura 2.3. Intervenção das hidrogenases FeFe e NiFe na conversão do piruvato em Acetil-CoA e formato (Adaptado de Ramírez-Morales et al., 2015)	13
Figura 3.1. Estação de Tratamento e Valorização Orgânica da Valorsul.....	23
Figura 3.2. Fluxograma Funcionamento da ETVO (Cardoso, 2017).....	25
Figura 4.1. Diagrama de produção do C1 – produção de biogás através de DA com posterior aplicação do biogás nos motores de cogeração.....	27
Figura 4.2. Diagrama de produção do C2 – produção de bioH ₂ por FE seguida de produção de biogás por DE e aplicação do biogás enriquecido nos motores de cogeração	28
Figura 4.3. Diagrama de produção do C3 – produção de bioH ₂ , por FE, a aplicar numa célula de combustível do tipo PEM e produção de biogás, por DA, a aplicar nos motores de cogeração	28
Figura 4.4. Resumo do destino final dos RSU recebidos pela ETVO e produtos gerados (Adaptado de APA, 2018).....	29
Figura 4.5. Eficiência de conversão de energia química, contida no biogás, em energia elétrica, energia térmica e perdas nos motores de cogeração existentes na ETVO (Surra, 2019)	34
Figura 5.1. Energia obtida por DA da FORSU. BioCH ₄ – energia contida no biometano produzido; DA – energia conseguida através da Digestão Anaeróbia.	38
Figura 5.2. Energia obtida por DA de AOV. BioCH ₄ – energia contida no biometano produzido; DA – energia conseguida através da Digestão Anaeróbia	42
Figura 5.3. Composição do biogás da DA de AOV (Salvaterra, 2019)	43
Figura 5.4. Desempenho das aplicações do bioH ₂ , em GWh.....	44
Figura 5.5. Energia produzida, em MWh, a partir do bioH ₂ obtido por FE: caso real vs caso otimizado.....	44
Figura 5.6. Densidade energética dos biogases obtidos em cada cenário.	47

Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Evolução dos principais indicadores de energia e clima em Portugal (PNEC, 2019a).....	3
Tabela 1.2. Quotas setoriais de energia renovável no consumo final de energia no horizonte 2030 (PNEC, 2019a)	3
Tabela 3.1. Quantidade de produtos tratados e valorizados na ETVO anualmente (Valorsul, 2020)	24
Tabela 3.2. Percentagem de Resíduos Orgânicos a processar na ETVO por setor (Valorsul, 2020)	24
Tabela 5.1. Volumes e percentagens volúmicas do biogás obtido no C1 e constituintes do mesmo	37
Tabela 5.2. Volumes e percentagens volúmicas do gás obtido em C2 e C3, e constituintes do mesmo	40
Tabela 5.3. Composição (% v/v) dos biogases à entrada dos motores de cogeração, em cada cenário.....	45
Tabela 5.4. Síntese da produção de cada cenário produtor de H ₂ , em GWh.....	45
Tabela 5.5. Resumo da produção de CO ₂ em cada cenário, em volume (m ³) e massa (t).....	48

Lista de Abreviaturas e Símbolos

AOV	Ácidos Orgânicos Voláteis
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
CH₄	Metano
CO	Monóxido de Carbono
CO₂	Dióxido de Carbono
DA	Digestão Anaeróbia
ETVO	Estação de Tratamento e Valorização Orgânica
EU	União Europeia
fd	Ferridoxina
FE	Fermentação Escura
FER	Fontes de Energia Renovável
FORSU	Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos
GEE	Gases com Efeito de Estufa
H₂	Hidrogénio molecular
H₂S	Sulfeto de hidrogénio
NADH	Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo
OLR	Carga Orgânica Aplicada (<i>Organic Loading Rate</i>)
PCI	Poder Calorífico Inferior
PEMFC	Célula de combustível de membrana de permuta protónica (<i>Proton-Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
PNEC	Plano Nacional de Energia e Clima
PTN	Pressão e Temperatura Normais
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SMR	Reformação a vapor (<i>Steam Methane Reform</i>)
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico

1 Introdução

1.1 Estrutura

Este documento encontra-se estruturado em 6 capítulos. Neste primeiro capítulo é feita uma introdução sobre o tema, onde se inclui o objetivo e âmbito do trabalho, assim como um enquadramento em que se destaca o papel do hidrogénio na economia portuguesa.

No segundo Capítulo, intitulado Revisão de Literatura, são estudados os tópicos de foro técnico e científico necessários para a contextualização da tese, tais como a importância do hidrogénio e o estado de arte da sua produção.

No terceiro Capítulo é apresentado o caso de estudo da Valorsul, cujas instalações inspiraram o presente trabalho.

No quarto Capítulo é exposta a metodologia desenvolvida de forma a obter os resultados apresentados e discutidos no quinto capítulo.

Por fim, no sexto e último capítulo, são apresentadas as conclusões do trabalho e sugeridos temas a estudar no futuro.

1.2 Objetivo, Âmbito e Carácter Inovador

Este trabalho tem por objetivo avaliar o potencial de produção de biohidrogénio (bioH_2) na Estação de Tratamento e Valorização Orgânica da Valorsul (ETVO), através da Fermentação Escura. Entende-se por bioH_2 como sendo o H_2 contido na mistura de biogás obtido a partir de material biológico em fermentação, através da fermentação escura. Este processo biológico pode vir eventualmente a ser realizado nas referidas instalações, mediante adaptações do tanque de hidrólise.

Esta análise surge no âmbito da elaboração da dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Energias Renováveis, da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade NOVA de Lisboa.

As amostras da ETVO da Valorsul têm sido alvo de trabalhos laboratoriais por parte de alunos da FCT NOVA ao longo dos últimos anos, nomeadamente no respeitante à otimização de parâmetros no processo produtivo de biogás por digestão anaeróbia, e mais recentemente, de bioH_2 por fermentação escura.

Com o estudo realizado, pretende-se sintetizar, pela primeira vez, o conhecimento alcançado anteriormente acerca da unidade de valorização orgânica e, através de dados reais obtidos a partir de matéria-prima da própria instalação, desenvolver uma metodologia capaz de simular um potencial energético na forma de eletricidade e calor.

1.3 Alterações Climáticas, Emissões de Gases com Efeito de Estufa e o Hidrogénio em Portugal

Os efeitos nefastos da emissão de gases de efeito de estufa (GEE) para a atmosfera terrestre têm conduzido ao aumento de temperatura média do planeta, provocando a emergência de fenómenos meteorológicos extremos (IPCC, 2019).

Com o agravamento das alterações climáticas surge a necessidade, por parte das comunidades internacionais, de aumentarem os esforços no sentido de mitigar os seus impactes no ambiente, salvaguardando o bem-estar, o desenvolvimento social e a prosperidade económica (UN, 1998).

Em 2015, o Acordo de Paris estabeleceu uma meta para a União Europeia (UE), em termos de redução das emissões de GEE, por forma a combater o aumento da temperatura e impedir que o mesmo atinja os 2°C em 2017 face aos níveis pré-industriais (IPCC, 2019). É pretendido que se reduzam as emissões de GEE em 85-90% até ao ano de 2050, face aos níveis de 2005, no sentido de concretizar uma transição para uma economia competitiva e de baixo carbono (República Portuguesa, 2020).

Em Portugal, o sector da energia – produção e transformação de energia, combustão na indústria e transportes – foi o maior emissor em 2017 (72,6%) (REA, 2019) – Figura 1.1.

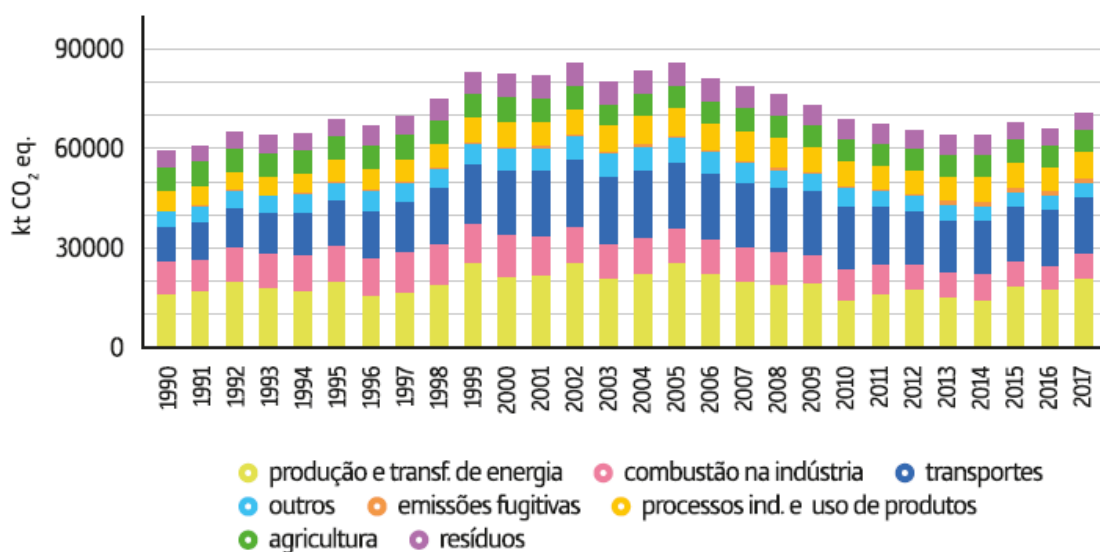


Figura 1.1. Evolução das emissões setoriais de CO₂ eq., em Portugal (REA, 2019)

Apesar de Portugal apresentar, uma intensidade da emissão de GEE relativa ao consumo de energia abaixo da média da UE-28 desde 2006 (REA, 2019), a Agência Portuguesa do Ambiente (Seixas *et al.*, 2012) considera que o sector da energia e processos industriais nacional é passível de sofrer uma diminuição de emissões de GEE de cerca de 70% no mesmo período. De facto, houve já uma redução de 17,5% em 2017 (face a 2005) (PNEC, 2019b).

Introdução

Portugal, enquanto estado-membro da UE, estabeleceu metas ambiciosas para a descarbonização do setor energético, comprometendo-se a aumentar a fração produtora renovável: 31% em 2020, 38% em 2025 e 47% em 2030 (PNEC, 2019a).

No setor da eletricidade destaca-se o desempenho de Portugal (comparativamente aos valores de 2005), com uma incorporação de fontes de energia renovável (FER) na ordem dos 26,8%, resultando numa queda do consumo de energia primária em 17 pontos percentuais (p.p.) e, consequentemente, numa redução da dependência energética nacional (PNEC, 2019a) (Tabela 1.1).

Tabela 1.1. Evolução dos principais indicadores de energia e clima em Portugal (PNEC, 2019a)

Indicador	2005	2017	Variação
EMISSIONES TOTAIS DE CO2 (SEM LULUCF)	85,8 Mton	70,8 Mton	-17,5%
CONSUMO DE ENERGIA PRIMÁRIA	27,1 Mtep	22,5 Mtep	-17,0%
RENOVÁVEIS NO CONSUMO FINAL	19,5%	30,6%	+11,1 p.p.
RENOVÁVEIS NA ELETRICIDADE	27,4%	54,2%	+26,8 p.p.
DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA	88,8%	79,7%	-9,1 p.p.

LULUCF – land use, land-use change and forestry; p.p. – pontos percentuais.

Este desempenho augura o cumprimento dos objetivos e metas estabelecidos no PNEC (2019) para Portugal, onde se estipula uma integração de FER no setor de eletricidade de 60% até 2020 e de 80% até 2030 – Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Quotas setoriais de energia renovável no consumo final de energia no horizonte 2030 (PNEC, 2019a)

	2020	2025	2030
Eletricidade	60%	69%	80%
Aquecimento e Arrefecimento	34%	36%	38%
Transportes	10%	13%	20%

Contudo, o campo da energia engloba mais do que somente o ramo elétrico, pelo que são também estabelecidas metas setoriais que consideram o Aquecimento e Arrefecimento, e os Transportes no que toca à incorporação de FER. Nestes, Portugal compromete-se a atingir níveis mais baixos de integração, mas não menos ambiciosos.

No que diz respeito ao Aquecimento e Arrefecimento, e aos Transportes, perspetiva-se que o consumo de combustíveis diminua dado o reforço das medidas de eficiência energética e de eletrificação, sendo possível maior utilização de biomassa e gases renováveis.

O PNEC (2019) deixa, contudo, margem para acomodar os avanços científicos e tecnológicos nestas áreas, nomeadamente o papel do Hidrogénio (e do biometano) que, apesar de não contemplado em detalhe no documento, é relevado como um agente de mudança para o Horizonte 2030.

O hidrogénio apresenta uma série de oportunidades para a descarbonização do setor energético. Para além de ser aplicável a processos industriais intensivos, é ainda uma solução de armazenamento de energia (vetor energético), potencialmente de origem renovável, permitindo estimular o cumprimento dos objetivos nacionais de incorporação de FER no consumo final de energia, com particular ênfase no transporte rodoviário pesado de passageiros e no de mercadorias (República Portuguesa, 2020). É possível, portanto, reduzir-se significativamente o saldo de importação de energia, o que permite uma redução da dependência e fatura energéticas.

O reconhecimento da versatilidade da molécula H_2 enquanto vetor energético, permite aferir acerca da sua importância na integração dos sistemas de eletricidade e de gás natural, uma vez que contém potencial para substituir mais facilmente o consumo de gás natural e outros consumos energéticos mais dificilmente eletrificáveis (como o petróleo e derivados do petróleo).

A Europa, e Portugal enquanto estado-membro da UE, consideram imperativa a aposta na integração do hidrogénio no setor energético, tendo já sido delineadas estratégias que dão lhe prioridade para o horizonte 2050 (EC, 2020). A nível europeu, esse interesse é formalizado no documento “*A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe*”, publicado em julho de 2020.

Em Portugal, a Estratégia Nacional para o Hidrogénio (ENH) tem por objetivo geral introduzir o hidrogénio de forma gradual como principal pilar na transição para um sistema energético descarbonizado, ao mesmo tempo que potencia o descomissionamento de centrais com consumos fósseis, e estimula o desenvolvimento de produção renovável (República Portuguesa, 2020) (DGEG, 2019).

Esta estratégia surge como sinopse de um conjunto de trabalhos realizados ao abrigo do projeto “Avaliação do Potencial e Impacto do Hidrogénio em Portugal – Estratégia para a Sustentabilidade” (República Portuguesa, 2020), do qual fazem parte integrante o “Roteiro e Plano de Ação para o Hidrogénio em Portugal” (República Portuguesa and DGEG, 2019) e “O Hidrogénio no Sistema Energético Português: Desafios de integração” (DGEG, 2018).

É esperado, com esta consciencialização sobre o potencial do hidrogénio para o setor energético, que até 2030, este, possa representar 5% do consumo final de energia, do consumo do transporte rodoviário e do consumo da indústria. Em termos de H_2 injetado na rede de gás natural, espera-se que haja uma quota de 15% (República Portuguesa, 2020).

No que diz respeito ao transporte rodoviário, a DGEG conta com a instalação de 2 GW de eletrolisadores e entre 50 a 100 estações de abastecimento (República Portuguesa, 2020).

Introdução

Estes objetivos para 2030 contarão com 900 M€ de apoios ao investimento e produção, assim como 7 000 M€ em projetos de produção de hidrogénio, permitindo uma redução das importações de gás natural na ordem dos 300 M€ a 600 M€ (República Portuguesa, 2020).

A ENH não menciona objetivos concretos para a conversão de biomassa em bioH₂ através de processos biológicos anaeróbios. São apenas mencionadas as tecnologias de conversão de biomassa em H₂ através da gaseificação.

Contudo, a ENH estabelece várias medidas de ação, entre as quais se encontra a promoção e apoio à produção de hidrogénio associado a instalações de tratamento de águas residuais, assim como o incentivo à investigação e desenvolvimento (I&D) ao nível das tecnologias de conversão de biomassa e do reaproveitamento de águas residuais (República Portuguesa, 2020).

2 Revisão da Literatura

2.1 O Hidrogénio enquanto vetor energético

Até à data, o hidrogénio tem sido utilizado, na sua grande maioria, como matéria-prima principalmente nas indústrias de refinação e fertilizantes, com o objetivo de ser convertido em produtos químicos, ou como forma de complemento ou enriquecimento de outros recursos (OECD/IEA, 2015).

Contudo, produção de alimentos hidrogenados e tratamento de metais são outras das muitas aplicações do hidrogénio enquanto matéria-prima (Weber and Lipman, 2019).

Só recentemente se tem começado a pôr em prática o que já se conhece há décadas acerca das potencialidades do hidrogénio enquanto vetor energético (OECD/IEA, 2015). De acordo com a norma ISO 16818:2008, um vetor de energia classifica-se como uma substância ou fenómeno capaz de produzir trabalho ou calor, ou de realizar processos químicos ou físicos. Estas características permitem o seu armazenamento, transporte e transformação, na sua forma útil, consoante as necessidades do utilizador (Lapa *et al.*, 2018).

A molécula de H_2 contém um potencial energético de cerca de 120 MJ.kg^{-1} , um valor notoriamente superior a qualquer outro combustível atualmente utilizado (Das, Khanna and Dasgupta, 2014). Aquando da sua combustão, em contacto com oxigénio, produz-se apenas água e energia (Kim and Kim, 2011), podendo assim ser considerado um combustível potencialmente limpo (Elbeshbishy *et al.*, 2017).

Todavia, o maior benefício da aposta no hidrogénio enquanto vetor energético assenta na sua complementaridade com a eletricidade (Hoffman Peter, 2012), sendo capaz de explorar as energias renováveis e oferecendo uma solução para as flutuações energéticas, tipicamente associadas às mesmas (Falco and Basile, 2015). Esta complementaridade torna-se de especial importância considerando sobretudo a crescente tendência para a eletrificação nos anos que se avizinham, em particular no setor dos transportes (República Portuguesa, 2018).

Os avanços nas tecnologias de conversão, particularmente no que diz respeito às células de combustível, vêm viabilizar esta relação simbiótica num futuro próximo (OECD/IEA, 2015), tornando cada vez mais relevante o papel deste vetor energético na sociedade.

Contudo, ao contrário das fontes de energia, fósseis ou renováveis, o hidrogénio, na sua forma molecular – H_2 – não existe naturalmente no planeta (Hoffman Peter, 2012), e como tal, à semelhança da eletricidade, torna-se uma forma de energia secundária que precisa de ser produzida para ser utilizada.

2.2 Estado de Arte

A produção de hidrogénio pode ser feita através de várias matérias-primas como a água, a biomassa ou os combustíveis fósseis (Das, Khanna and Dasgupta, 2014). Assim, a obtenção desta molécula pode ser realizada a partir de diversas fontes e diversas tecnologias (Weber and Lipman, 2019) (Figura 2.1), diminuindo a dependência de determinada tecnologia, da importação ou da monopolização deste recurso.

O hidrogénio pode ser obtido através tecnologias que tiram partido de processos termoquímicos, eletroquímicos, e biológicos – Figura 2.1.

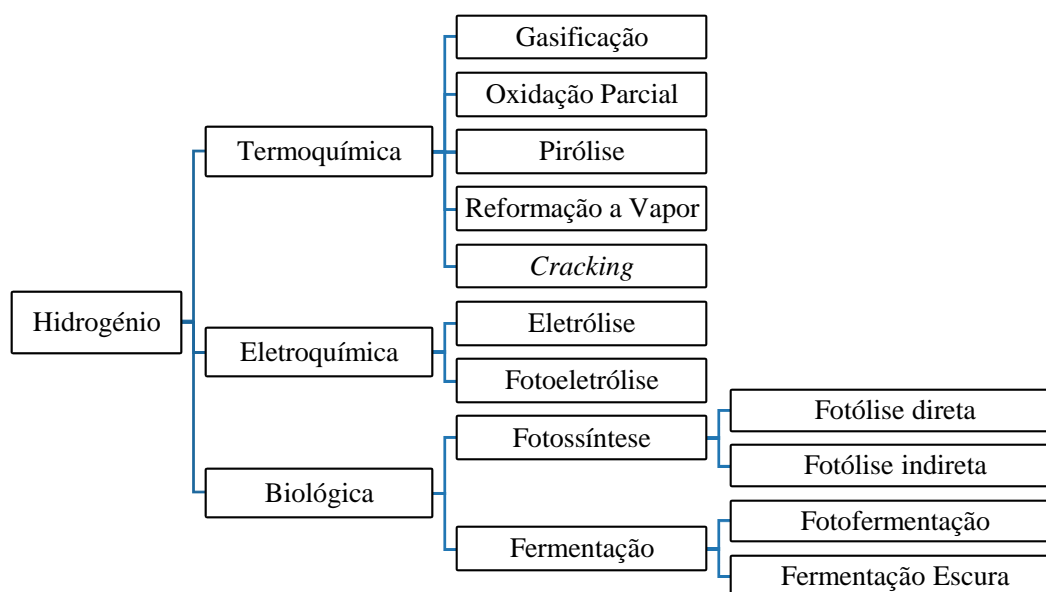


Figura 2.1. Processos de Produção de Hidrogénio (Adaptado de Singh et al., 2015)

No limite, podem ser utilizados sistemas híbridos de produção de hidrogénio. A combinação de tecnologias pode reduzir o custo dos sistemas de energia renovável, permitindo ao sistema suplementar a variabilidade diurna e sazonal dos recursos renováveis disponíveis num determinado local (Al-Hallaj and Kiszynski, 2012).

2.2.1 Processos Termoquímicos

Os processos termoquímicos baseiam-se em fenómenos de pirólise e gasificação.

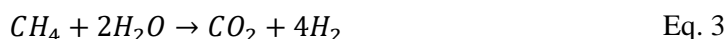
A gasificação é a conversão térmica de carvão, óleos residuais pesados ou biomassa, que origina gases parcialmente oxidados, com conteúdo energético, e subprodutos sólidos (cinzas de fundo e cinzas volantes), na presença de oxigénio subestequiométrico, a elevadas temperaturas (800 – 900 °C) (Lapa et al., 2018; Weber and Lipman, 2019).

O processo envolve a oxidação parcial dos compostos orgânicos, de modo a gerar-se um fluxo gasoso rico em CO, H₂, CH₄ e alguns hidrocarbonetos saturados, onde o agente oxidante pode ser ar atmosférico, oxigénio, vapor de água ou uma mistura destes (Sankir and Sankir, 2017).

A pirólise, em contraste, é um processo térmico que ocorre na ausência de oxigénio livre, a altas temperaturas (300 – 500 °C) (Lapa *et al.*, 2018), que converte a biomassa em frações sólida, líquida e gasosa. Relativamente à fração gasosa, um dos principais constituintes é o hidrogénio molecular (Lapa *et al.*, 2018; Weber and Lipman, 2019).

A reformação a vapor (também conhecida por *Steam Reform* ou *Steam Methane Reform* – SMR) é um processo termoquímico em que o gás natural, outros hidrocarbonetos, ou mesmo gás de aterro, reage com vapor de água, na presença de um catalisador, para produzir hidrogénio e dióxido de carbono (Lipman, 2019).

Numa primeira fase, o gás produzido por SMR é uma mistura denominada *syngas* composta por monóxido de carbono e hidrogénio (Eq. 1). O monóxido de carbono, ao ser exposto ao vapor de água a altas temperaturas, reage e produz então a mistura de gás composto por dióxido de carbono e hidrogénio (Eq. 2). A estequiometria deste processo permite a formação de 4 moles de hidrogénio por cada mole de metano presente no gás natural (Eq. 3).



A tecnologia SMR origina uma mistura rica em hidrogénio, contendo quantidades menores de outros gases, e com uma eficiência de aproximadamente 74% em PCI. O gás produzido tem uma constituição comum de H₂ entre 70 – 75% v/v, 2 – 6% v/v de CH₄, 7 – 10% v/v de CO e 6 – 14% v/v de CO₂.

Atualmente, a grande maioria da obtenção de hidrogénio molecular deriva da reformação a vapor do gás natural e de outros hidrocarbonetos (Weber and Lipman, 2019), sendo, por isso, resultante de fontes fósseis.

Esta, não é, no entanto, uma sentença para o futuro da economia do hidrogénio, considerando que o mesmo pode ser obtido, de entre outras formas, através da luz solar ou de nutrientes provenientes de resíduos orgânicos (Wang and Yin, 2017). Assim sendo, o vetor energético consegue albergar menores impactes ambientais e custos de produção quando produzido a partir de fontes renováveis (Singh e Rathore, 2017).

2.2.2 Processos Eletroquímicos

A eletrólise é uma tecnologia de produção de hidrogénio renovável bastante promissora, em que o princípio passa pela utilização de corrente elétrica para separar a molécula de água (H₂O) em hidrogénio (H₂) e oxigénio (O₂). Assim, por cada mole de oxigénio, são formadas duas moles de hidrogénio, oriundas de duas moles de água (Eq. 4).



Uma fonte de energia elétrica é ligada a dois elétrodos (geralmente feitos de metais inertes como a platina, o aço inoxidável ou a grafite) imersos em água (Arzamendi, Die and Gandi, 2013). Devido à reduzida condutividade elétrica da água pura, é necessária uma grande quantidade de energia introduzida no sistema, pelo que uma das formas de viabilizar este processo é com a adição de eletrólitos ou eletrocatalisadores. No cátodo (onde os eletrões entram na água) origina-se hidrogénio e no ânodo (elétrodo ligado ao terminal positivo da fonte de energia) origina-se oxigénio (Machrafi, 2011; Arzamendi, Die and Gandi, 2013).

De forma semelhante, a fotoeletrólise tira proveito dos mesmos fenómenos de separação da molécula da água, com a ressalva de que a energia introduzida tem origem numa fonte renovável: luz solar. É introduzido um semicondutor fotovoltaico que entrega a energia convertida em eletricidade e a faz passar pela água, desencadeando a reação de eletrólise. A eficiência de conversão desta tecnologia é dada pela grandeza STH (*Solar-To-Hydrogen*), cuja unidade é J_T (densidade da corrente de hidrogénio) e admite um potencial teórico máximo de 42% (Weber and Lipman, 2019).

De modo geral, o real proveito dos processos eletroquímicos, ou fotoeletroquímicos, reside na sua capacidade de acoplagem com as mais recentes tecnologias de produção de energia elétrica. Estes, podem utilizar a energia elétrica necessária ao seu funcionamento proveniente de fontes renováveis, como eólica, solar ou hídrica.

Porém, são, por isso mesmo, dependentes dessas tecnologias, tendo o seu impacto associado à produção de eletricidade, com a agravante de serem, atualmente, processos consumidores de um recurso natural escasso – água para consumo humano.

2.2.3 Processos Biológicos

A produção de hidrogénio proveniente de processos biológicos está dependente da ação metabólica de microrganismos como algas, bactérias e arqueobactérias (*archaea*). Estes, podem ser catalogados de acordo com a disponibilidade de luz solar, sendo foto-dependentes ou foto-independentes. Os organismos foto-dependentes prendem a sua atividade metabólica a fenómenos fotossintéticos; por sua vez, os organismos foto-independentes contam com processos fermentativos.

A biofotólise pode ser alcançada por culturas de algas. Muitos estudos de microrganismos que produzem hidrogénio têm sido focados em algas verdes e cianobactérias. Nas algas verdes, a energia da luz solar na fotossíntese é usada para extrair eletrões da água, gerando O_2 no lado oxidante e produzindo H_2 no lado redutor. A aplicação da produção de H_2 pelo processo de biofotólise é restringida devido ao facto da hidrogenase reversível ser sensível ao O_2 , e a produção de O_2 inibir seriamente a produção de H_2 .

As bactérias fotofermentativas pertencem essencialmente a dois grupos: púrpura e verde. As bactérias púrpura podem ser subdivididas em bactérias púrpura sulfurosas (*Chromatium*) e púrpura não sulfurosas (*Rhodobacter*), enquanto as bactérias verdes são subdivididas em bactérias verdes sulfurosas (*Chlorobium*) e bactérias de mobilidade deslizante (*Chloroflexus*). Estas bactérias fotofermentativas desenvolveram complexos de captação de luz semelhantes aos organismos fotossintéticos. A energia luminosa é convertida em energia química via fotofosforilação (Wang and Yin, 2017).

Das diversas formas de produção biológica de hidrogénio destaca-se a produção por Fermentação Escura (FE), por apresentar custos operacionais e condições de processo mais baixos à temperatura e pressão ambiente, e maior potencial de aplicabilidade à indústria da gestão de resíduos sólidos urbanos (Ghimire, Frunzo, Salzano, *et al.*, 2015). Apesar da sua elevada efetividade, esta tecnologia permite converter, no máximo, apenas 33% do substrato, em condições ótimas, pelo que deve ser estudada a sua complementaridade com outras tecnologias.

Por exemplo, o efluente produzido num processo de FE pode ser posteriormente convertido em metano através da digestão anaeróbia (Tapia-Venegas *et al.*, 2015).

Existem, atualmente em fase de investigação, três alternativas exequíveis. Num primeiro cenário, o biorreator que produz bioH₂, é acoplado a um digestor anaeróbio, para o qual os ácidos orgânicos, provenientes da fase de produção de bioH₂, são substratos ideais e há produção de biogás (metano). Outras possibilidades, para uma segunda etapa de produção hidrogénio adicional, são o uso da fotofermentação ou de células de eletrólise microbiana (MEC – *microbial electrolysis cell*). Ambas são adequadas para usar o efluente de ácidos orgânicos e, com a introdução de energia adicional, luz solar (para o caso da fotofermentação) ou eletricidade (para o caso das MEC), são capazes de converter esse efluente em hidrogénio (e dióxido de carbono) (Mohan and Pandey, 2013).

2.2.4 Fermentação Escura

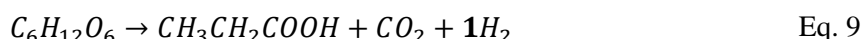
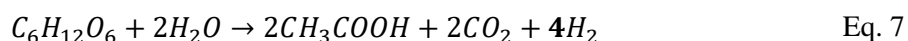
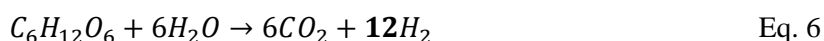
A via de produção de bioH₂ por fermentação escura oferece certos proveitos face às restantes (Wang and Yin, 2017), como é, por exemplo, o facto de ser uma tecnologia oriunda de um processo conhecido e bastante utilizado – a Digestão Anaeróbia (Lapa *et al.*, 2018), em que é possível utilizar-se uma panóplia de substratos biológicos renováveis.

A Digestão Anaeróbia consiste em quatro fases distintas, sendo essas (i) a *hidrólise*, onde ocorre a formação de compostos orgânicos solúveis a partir de biopolímeros insolúveis; (ii) a *acidogénese*, etapa em que há formação de ácidos gordos voláteis (AOV) e CO₂; (iii) a *acetogénese*, onde os AOV formados na etapa anterior são convertidos em acetato e H₂; e (iv) a *metanogénese*, em que ocorre a formação de metano às custas do consumo de H₂ (Correia, 2009). À semelhança deste processo, a FE tira partido dos mesmos processos biológicos, com exceção do último, ocorrendo em fase acetogénica e não permitindo a fase consumidora de hidrogénio.

Por definição, a FE corresponde à degradação de compostos orgânicos através de bactérias fermentativas (redutoras), em condições anaeróbias, com a produção de H₂ e ácidos gordos voláteis (Lapa *et al.*, 2018). Este, é um processo microbiológico complexo em que a oxidação de substrato orgânico gera eletrões livres, provenientes, sobretudo, de glúcidos, como por exemplo a glucose (Elbeshbishy *et al.*, 2017). São também estes glúcidos a fonte preferencial de carbono para os microrganismos produtores de hidrogénio (Correia, 2009). Complementarmente, os aceitadores de eletrões favorecidos são os protões na forma de H⁺ que são posteriormente reduzidos à forma molecular H₂ (Correia, 2009) – (Eq. 5).



Em teoria, uma mole de glucose seria capaz de originar 12 mol de hidrogénio (Eq. 6). No entanto, devido à formação de subprodutos como o ácido acético (Eq. 7), butírico (Eq. 8), propiónico (Eq. 9), entre outros, a eficiência de produção de hidrogénio é sempre inferior ao valor máximo teórico (Tian *et al.*, 2019).



Pelas Eq. 7 a 9, é possível observar que diferentes produtos permitem a produção de diferentes quantidades de bioH₂. A via do acetato (ácido acético) permite a obtenção de 4 mol H₂.mol glucose⁻¹, enquanto a via do butirato (ácido butírico) permite a obtenção de 2 mol H₂, e a via do propionato apenas 1 mol H₂.

Vias metabólicas

Num substrato complexo como é o caso dos resíduos alimentares, as vias metabólicas, que ocorrem em simultâneo, levam à formação de vários derivados (Figura 2.2), mas é possível favorecer-se determinadas vias metabólicas (Zhou *et al.*, 2018).

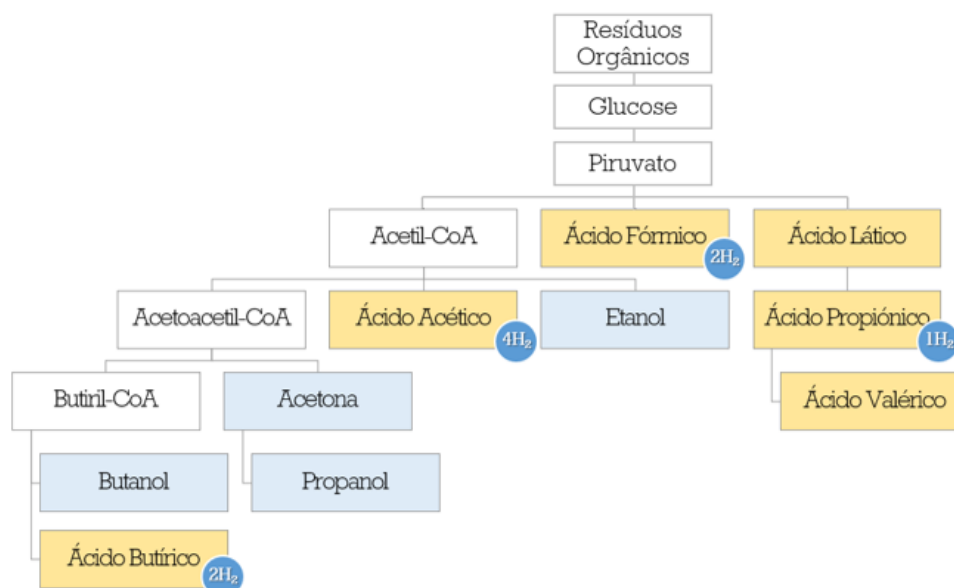


Figura 2.2. Vias metabólicas de produção de bioH₂ a partir de glucose, por fermentação, em condições anaeróbias.

São conhecidas três vias metabólicas que levam à produção de bioH₂ a partir de glucose, nomeadamente a conversão de piruvato a Acetil-CoA, a oxidação de NADH a NAD⁺, e a atividade de bactérias acetogénicas (Zhang *et al.*, 2012).

A via que demonstra melhores rendimentos é a descarboxilação oxidativa do piruvato para formar o Acetil-CoA sendo, por isso, mais investigada. Numa primeira fase, os microrganismos anaeróbios facultativos convertem o piruvato a Acetil-CoA e ácido fórmico, por ação da enzima PFL (*Pyruvate-formate-lyase*), e é produzido bioH₂ por ação da enzima FHL (*Formate-hydrogen-lyase*) (Figura 2.3). Por sua vez, os microrganismos anaeróbios obrigatórios convertem o piruvato a Acetil-CoA e CO₂ através da redução da ferridoxina (Fd) – proteína intermediária em reações de oxidação/redução (Mohan and Pandey, 2013).

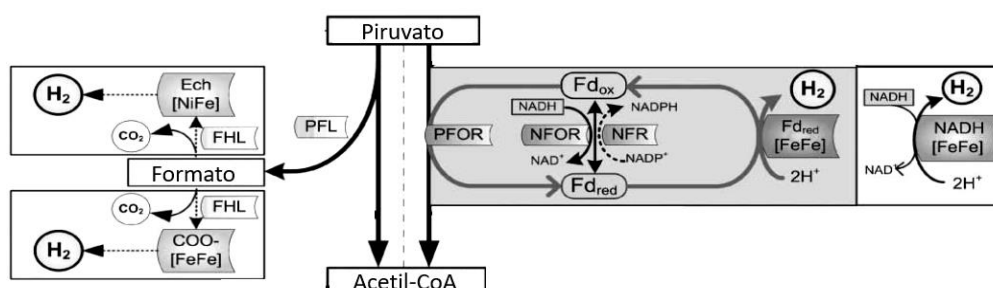


Figura 2.3. Intervenção das hidrogenases FeFe e NiFe na conversão do piruvato em Acetil-CoA e formato (Adaptado de Ramírez-Morales *et al.*, 2015)

Inóculo

O processo de fermentação, como processo biológico, depende da atividade de diversos microrganismos, de entre os quais se encontram produtores e não produtores de bioH₂.

Com base nas necessidades metabólicas, os microrganismos produtores de bioH_2 podem ser fotossintéticos, foto-fermentativos ou fermentativos (Wang & Yin, 2017). Assim, o nível de contacto do meio fermentativo com a luz estimula o tipo de microrganismos que se prolifera e correspondente atividade metabólica.

Estes microrganismos conseguem manter a sua atividade metabólica em isolamento ou em contacto com outras espécies, pelo que a fermentação no escuro pode funcionar com culturas puras ou mistas (Wang & Yin, 2017).

As condições em que é mantido o consórcio microbiano ditam as espécies que o compõem. Os microrganismos envolvidos na FE mantêm o seu metabolismo em condições ideais de temperatura, pH, disponibilidade de oxigénio e fonte nutritiva.

Na FE, os microrganismos anaeróbios obrigatórios do género *Clostridium* são os mais comuns, seguidos dos anaeróbios facultativos do género *Enterobacter* (Sivagurunathan *et al.*, 2016).

Cultura Pura

Os sistemas de culturas puras são, por natureza, mais exigentes tanto a nível de manutenção como de custos operacionais, quando comparados aos sistemas de culturas mistas. As culturas puras, quando expostas a substratos mais complexos, são passíveis de serem contaminadas, caso contenham outras culturas e perder eficiência devido à competição por espécies consumidoras de hidrogénio.

No entanto, estes sistemas permitem um melhor entendimento das vias metabólicas que levam à produção de bioH_2 : o isolamento de uma espécie pura é capaz de fornecer informações sobre os genes do microrganismo a serem aplicadas na sua manipulação genética e, consequentemente, na otimização de processos com culturas-mistas (Kotay and Das, 2009).

Inúmeras espécies do género *Clostridium*, como *Clostridium butyricum*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium pasteurianum*, *Clostridium tyrobutyricum*, etc.; do género *Enterobacter*, como *Enterobacter aerogenes*, *Enterobacter asburiae*, *Enterobacter cloacae*, etc.; e ainda dos géneros *Ethanoligenens*, *Bacillus*, *Klebsiella*, *Thermoanaerobium*, *Rahnella*, etc., demonstraram capacidade de produção de hidrogénio (Wang and Yin, 2017).

Cultura Mista

As culturas mistas são vistas como sendo a opção mais atrativa para a aplicação industrial devido à maior variedade de substratos aplicáveis, menores custos de manutenção e maior facilidade de manipulação. Estas culturas existem naturalmente em consórcio, em habitats como lamas anaeróbias, lixiviados, solos, sedimentos e resíduos orgânicos, pelo que se conhece a sua capacidade resistência e versatilidade.

Uma das grandes vantagens em existir um consórcio bacteriano é a colaboração na degradação de compostos complexos; de forma análoga, esta relação simbiótica permite também uma teia colaborativa de troca de sinais moleculares que desencadeiam os vários metabolismos (Mohan and Pandey, 2013).

Das várias origens para inóculos de culturas mistas, os microrganismos produtores de hidrogénios mais utilizados são provenientes de lamas anaeróbias, em que predominam as bactérias do género *Clostridium spp.* (Wang and Yin, 2017).

Substrato

A FE é um processo de produção de bioH₂ viável, por vários motivos, um dos quais traduz-se no facto de poder ser alimentado por uma panóplia de substratos renováveis. Esta diversidade assenta na utilização de substratos como resíduos de culturas agrícolas, resíduos agrícolas e o processamento de produtos agrícolas, resíduos florestais, resíduos de produção animal, culturas energéticas, biomassa de algas, resíduos de madeira, resíduos de alimentos e de processamento de alimentos, componentes à base de biomassa de resíduos sólidos urbanos e resíduos industriais (Mohan and Pandey, 2013).

A fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU) tem despertado interesse como substrato devido à sua disponibilidade imediata, necessidade de valorização, baixo custo comercial, eficácia e aplicabilidade ao tratamento de resíduos sólidos urbanos (RSU) (Martins, 2019).

Inúmeros ensaios de FE realizados com recurso a resíduos orgânicos municipais, demonstraram a sua viabilidade em laboratório e potencialidade de aplicações na indústria (Jung *et al.*, 2011; Ghimire *et al.*, 2015; Romero Aguilar *et al.*, 2013; Tyagi *et al.*, 2014; Ghimire *et al.*, 2015; Martins, 2019).

Para o caso do bioH₂ proveniente de resíduos orgânicos, é de notar que o mesmo não compete com o setor agrícola, em termos de área dedicada, como é o caso dos biocombustíveis de primeira e segunda gerações (Singh e Rathore, 2017), pelo que se torna uma hipótese ainda mais atrativa dentro da Bioenergia.

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) apresentam-se como sendo uma fonte energética com enorme potencial económico e de mitigação de impactes no ambiente. A Agência Portuguesa do Ambiente revela que a produção de resíduos sólidos tem aumentado desde 2014, sendo que, em 2018 houve o maior incremento: 4% face ao ano anterior (Marçal and Teixeira, 2019). De acordo com o Relatório Anual de Resíduos Urbanos mais recente (RARU 2018), os RSU são compostos por 36,4% de biorresíduos, pelo que são passíveis de sofrer processos de fermentação e digestão anaeróbia. Na verdade, 8,4% dos RSU são encaminhados para DA e compostagem, mas existe margem para aumentar a percentagem de encaminhamento da FORSU para este destino final.

Nutrientes

Na utilização de glúcidos como substrato para a FE, existem nutrientes suplementares que ditam a eficiência do processo de produção de hidrogénio. O carbono, azoto e fósforo são constituintes da biomassa e, por isso, essenciais para a ativação e funcionamento de vários processos metabólicos envolvidos na FE (Martins, 2019).

O azoto é um componente essencial dos aminoácidos e é necessário para o crescimento dos microrganismos. No que toca à produção de hidrogénio, o azoto orgânico evidencia-se como sendo o mais adequado quando comparado com o inorgânico (Mohan and Pandey, 2013). Já o fósforo, possui a capacidade de atuar como agente tampão em diversas reações bioquímicas, sendo igualmente indispensável ao processo fermentativo.

Também as proporções C/N e C/P desempenham um papel significativo na estabilização do processo de FE e afetam a produtividade do bioH₂ e a sua taxa específica de produção (Lin e Lay, 2004).

Adicionalmente, é importante destacar o papel de micronutrientes como o ferro, que desempenha um papel catalítico na produção de hidrogénio pela via metabólica da descarboxilação oxidativa do piruvato para formar o Acetil-CoA.

Carga Orgânica

A carga orgânica aplicada (OLR – *organic loading rate*) refere-se à quantidade de matéria orgânica, medida em ($\text{g}_{\text{CQO}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ou $\text{g}_{\text{sólidos}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) que afluí ao biorreator. Esta, deve ser escolhida em função da capacidade de degradação da biomassa; deve ser suficiente de forma a tirar o máximo proveito a microbiologia selecionada, mas não deve exceder os limites da sua atividade metabólica.

A concentração do substrato no biorreator tem influência direta nas taxa e eficiência produção de hidrogénio (Falco and Basile, 2015). Apesar dos valores ótimos para a OLR variarem consoante as condições operacionais e características inerentes de cada ensaio, Martins (2019) obteve melhores taxas de produção de hidrogénio por FE para cargas de $20,6 \text{ g}_{\text{sólidos totais}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

Tempo de Retenção Hidráulico

O tempo de retenção hidráulico (TRH) traduz o tempo teórico de permanência do substrato dentro do biorreator e de exposição à biomassa. Este parâmetro é de extrema importância devido à sua relação com a carga orgânica e com a capacidade metabólica dos microrganismos.

O controlo do TRH serve para regular o consórcio bacteriano no biorreator, fomentando o desenvolvimento de microrganismos produtores de hidrogénio e inibindo o crescimento de inibidores/consumidores. Um TRH elevado pode resultar no aparecimento de *archaea* bactérias metanogénicas, enquanto um TRH reduzido pode resultar no excesso de carga orgânica (Martins, 2019).

A gama de valores para a qual a taxa de produção de H_2 é mais eficiente pode encontrar-se num intervalo de horas ou dias, dependendo de várias condições, entre as quais se encontra a biodegradabilidade do substrato orgânico submetido à FE. Martins (2019) concluiu que o TRH ideal seria de 5 dias, para uma cultura mista, cujo inóculo provinha de lama de um tanque de DA, com alimentação de FORSU da mesma instalação, com pH 5 e a 37°C. O estudo levado a cabo por Zhu *et al.* (2008) confirma as fundamentações de Martins (2019) para um TRH de 6 dias, onde foi detetado CH_4 no gás da FE. Nesse estudo, foi detetado o aparecimento de CH_4 , ainda que na ordem dos 0,6%, em média (Zhu *et al.*, 2008).

Temperatura

A temperatura a que se encontra o meio determina o tipo de microrganismos que sobrevivem e se desenvolvem no mesmo. Estes podem ser psicrófilos – 0°C a 20°C (*Rahnella sp.*, *Polaromonas sp.*, entre outros), mesófilos – 20°C a 45°C (*Clostridium sp.*, *Enterobacter sp.*, entre outros) ou termófilos – 45°C a 122°C (*Klebsiella sp.*, *Thermoanaerobium sp.*, entre outros) (Wang and Yin, 2017).

Apesar dos regimes mesófilos aparentarem favorecer a proliferação de algumas bactérias produtoras de H_2 , existe uma certa discrepância relativamente aos valores registados na literatura acerca do regime ótimo de produção de hidrogénio por fermentação escura a partir de resíduos orgânicos.

Estudos realizados com temperaturas mais elevadas, em regime termófilo, apresentam taxas de produção superiores às outras gamas de temperatura, justificadas por fatores como o aumento da entropia (Mohan and Pandey, 2013). Porém, é importante frisar que foram conduzidos estudos, citados por Wang e Yin (2017), onde se conclui que a temperatura ideal para sistemas de culturas mistas se situa perto dos 37°C.

Esta disparidade de resultados, aliada aos custos associados a altas temperaturas, resulta numa maior aposta de investigação em regimes mesófilos, como é o caso particular da presente dissertação, que ponderou as observações mencionadas e o estudo realizado por Martins (2019).

pH

O pH é outro fator importante que influencia as atividades das bactérias produtoras de hidrogénio e a produção fermentativa de hidrogénio, ao afetar a atividade das hidrogenases e determinar a via preferencial do metabolismo (Wang and Yin, 2017).

O estudo do pH ótimo para a FE é, ainda, uma área digna de investigação. Sabe-se que a fermentação ocorre em fase acidogénica, mas existem estudos em que foi demonstrado que valores entre 7 e 9 favorecem a FE em determinadas circunstâncias, nomeadamente consoante a origem do inóculo e do substrato utilizado. Wang e Yin (2017) reportam uma gama de pH 4,5 – 9.

Potencial de Oxidação-Redução

O potencial de oxidação-redução, ou potencial redox, é um parâmetro utilizado para avaliar as condições oxidantes ou redutoras de um meio, sendo medido em mV. Este parâmetro, permite correlacionar o estado de equilíbrio das células e a sua atividade metabólica, sendo possível inferir acerca dos produtos favorecidos nas reações químicas.

Na produção de hidrogénio por microrganismos anaeróbios fermentativos, o potencial redox deve ser negativo por forma a manter um ambiente redutor, condição imposta pelo baixo potencial redox standard do H_2/H^+ . O H^+ é reduzido a H_2 pelos eletrões provenientes da oxidação da ferridoxina por parte das enzimas hidrogenases (Venkata Mohan *et al.*, 2010).

Potenciais inferiores a -50 mV e superiores a -300 mV são, tendencialmente, indicadores de condições anaeróbicas e fermentativas (Gerardi, 2003). Martins (2019) obteve o melhor resultado para o ensaio onde o potencial redox se encontrava no intervalo -56 ± 26 mV, indo de encontro à literatura.

Contudo, o domínio do potencial de oxidação-redução é dependente de inúmeros fatores característicos do meio fermentativo (Ren *et al.*, 2007), havendo necessidade de aprimorar a fórmula para otimizar o processo de produção de hidrogénio por FE proveniente de resíduos orgânicos.

2.2.5 Sistemas de duas fases

As tecnologias de produção em duas fases, fermentação escura acoplada de digestão anaeróbia, foram propostas em 1996 como modo de extrair energia a partir de resíduos orgânicos (Zhu *et al.*, 2008). Este sistema procura explorar a capacidade de otimização do processo de DA, proporcionando a flexibilidade de otimizar cada reação de modo a aumentar o desempenho do processo (Ruggeri, Tommasi and Sanfilippo, 2015).

Neste processo em duas fases, os substratos biológicos são convertidos em hidrogénio, dióxido de carbono e ácidos gordos através das bactérias fermentativas, enquanto os ácidos orgânicos voláteis entram na segunda fase e são posteriormente convertidos ao metano e dióxido de carbono por DA (Zhu *et al.*, 2008; Wang and Zhao, 2009).

Sendo que os principais produtos finais do sistema de processos acoplados são, precisamente, o hidrogénio, o metano e o dióxido de carbono, uma potencial aplicação prática desta tecnologia é a produção de metano misturas de H_2/CH_4 (Wang and Zhao, 2009). Misturas de 10-30% $V_{H_2}/90-70\% V_{CH_4}$, o patenteado *Hythane* (*Hydrogen + Methane*), consegue emissões muito mais baixas de NOx em motores de combustão interna (Cooney *et al.*, 2007).

2.2.6 Valorização dos produtos da FE e da DA

O hidrogénio, proveniente da FE, e o metano, produzido na DA, são considerados portadores de energia gasosa com interesses comerciais independentes, mas na forma de mistura de biogás – metano enriquecido – poderiam ser ainda mais valorizados (Falco and Basile, 2015).

A grande vantagem desta mistura de gases é ser capaz de colmatar as deficiências do metano: por um lado, promove uma melhor exploração do metano durante a combustão, aumentando a relação H/C e resultando numa redução das emissões de GEE; para além disso, a gama de inflamabilidade do metano pode ser alargada – melhorando a eficiência do combustível – e a velocidade da chama aumenta – reduzindo a duração da combustão e melhorando a eficiência térmica. Da utilização de hidrogénio misturado com metano pode resultar uma diminuição do consumo de combustível devido à melhoria do processo de combustão (Falco and Basile, 2015). Porpatham, Ramesh and Nagalingam (2007) descobriram que a adição de 10% de hidrogénio na combustão do biogás melhorava a combustão do biometano enriquecido, com uma consequente melhoria da eficiência térmica e da potência.

Além da combustão, podem ainda ser utilizadas células de combustível, dispositivos que convertem electroquimicamente a energia livre de químicos dos reagentes gasosos ou líquidos, tipicamente H_2 e O_2 , em energia elétrica (Weber and Lipman, 2019). A eficiência de conversão numa PEMFC típica encontra-se nos 40% de acordo com a temperatura de operação e a pressão de H_2 (Weber and Lipman, 2019).

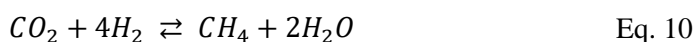
Ortigueira (2019) estudou a possibilidade de aplicar bio H_2 obtido por FE numa célula PEMFC e verificou o desempenho da mesma. Nesse estudo, foi avaliada a hipótese de outros compostos menores do biogás poderem contaminar a membrana da PEMFC e comprometer conversão.

O biogás produzido foi submetido a sequestro de CO₂, de modo a que o gás de alimentação da PEMFC fosse composto maioritariamente por H₂ (95% (v/v), com a presença minoritária de CO₂ (≈5% v/v) e vestígios de azoto. A utilização do bioH₂ na célula foi comparada com a utilização de H₂ comercial (>99% (v/v)), não se tendo evidenciado discrepâncias significativas na utilização um do outro. A eletricidade produzida a partir do funcionamento do bioH₂ foi de 1,7 kWh.L H₂⁻¹.

A produção biológica de hidrogénio e metano, através de um processo de FE seguido de DA, explora uma série de substratos residuais que representam uma grande oportunidade, combinando três características fundamentais: ampla disponibilidade, elevado teor de glúcidos e uma fonte renovável (Falco and Basile, 2015).

Estes, não são, no entanto, os únicos produtos relevantes dos processos biológicos anaeróbios mencionados: também o dióxido de carbono resulta de ambos os processos, embora que em diferentes proporções e quantidades, também este (CO₂) é passível de ser valorizado energeticamente (Leahy, 2018).

Através do processo de metanização (Eq. 10), reação endotérmica que envolve a junção do CO₂ com H₂, é possível obter CH₄ (e H₂O) (Falcinelli, 2019). Uma vez que tanto a DA como a FE são processos biológicos que originam CO₂, e em particular a FE que origina também H₂, a metanização dos produtos da FE surge como alternativa de aproveitamento energético.



De facto, a marca de automóveis Audi é já detentora desta tecnologia desde 2013 e produz metano renovável, equiparado ao gás natural a nível de performance, através de CO₂ resultante das emissões de uma fábrica de biometano a funcionar com resíduos orgânicos e de H₂ gerado por eletrólise, com energia eólica (AB, 2017; Audi, 2020).

2.2.7 Purificação do bioH₂

Existem vários processos desenvolvidos para a separação de H₂/CO₂ como microfiltração e ultrafiltração, nanofiltração, osmose, osmose inversa, destilação por membrana, eletrodialise, e pervaporação (Aghapour Aktij *et al.*, 2020).

Em geral, os processos baseados em membranas podem potencialmente melhorar a recuperação de AOV de uma forma expansível (Aghapour Aktij *et al.*, 2020). Proporcionam uma forte estabilidade mecânica e química e um elevado desempenho de separação, em particular em cenários de alta temperatura e pressão exigidos, tal como na separação H₂/CO₂ (Lei *et al.*, 2020).

Os sistemas de membranas de carbono para purificação do hidrogénio são considerados processos ecológicos devido ao seu baixo consumo de energia e reduzido impacto ambiental (Lei *et al.*, 2020).

Através da combinação de membranas de carbono seletivas de H₂ e de CO₂ num sistema em duas fases, pode ser conseguida a captura do CO₂ e purificação do H₂ até um nível elevado de pureza(>99%), a partir de *syngas* obtido de SMR de gás natural (Lei *et al.*, 2020).

2.2.8 Scale-Up

Atualmente, o dimensionamento dos sistemas de fermentação para obtenção de hidrogénio à escala industrial é um processo dispendioso de tentativa e erro (Ren *et al.*, 2011). Os ensaios realizados à escala laboratorial estão limitados por características inerentes ao próprio laboratório, como a escala de produção, a montagem do biorreator, o material disponibilizado, as análises realizadas, os tratamentos a que são submetidos o afluente e efluente, e a própria composição da matéria orgânica (Tapia-Venegas *et al.*, 2015; Martins, 2019).

Por sua vez, a aplicação desta tecnologia à escala industrial padece de questões essenciais, como a estabilidade do processo produtivo, a exigência do pré-tratamento (nesta escala), a elevada reatividade do biogás contendo hidrogénio e as medidas implementadas de forma a manter a segurança do sistema (Ghimire, Frunzo, Salzano, *et al.*, 2015).

Destas questões, talvez a que se apresente como maior impedimento seja – se não incluirmos as questões associadas a custos de operação que serão, sem dúvida a maior barreira – a variabilidade da matéria orgânica.

Assim, torna-se crucial compreender quais são as fontes de instabilidade do sistema e quais as possíveis soluções tecnológicas, de forma a concretizar a ampliação do processo de produção de H₂ (Castelló *et al.*, 2020).

3 Caso de Estudo – Estação de Tratamento e Valorização Orgânica da Valorsul

A Valorsul é uma empresa participada da *Environment Global Facilities* (EGF), empresa europeia de referência no setor ambiental e líder no tratamento e valorização de resíduos em Portugal, reforçada pela sua integração no Grupo MOTA-ENGIL e URBASER. A EGF detém participação acionista em 11 sistemas de tratamento de resíduos, com atuação em 174 municípios.

A Valorsul vende energia equivalente a 510 000 barris de petróleo por ano para a Rede Elétrica Nacional, sendo esta a principal fonte de receita da empresa. Essa energia é produzida, na sua maioria, pela Central de Tratamento e Valorização Energética de Resíduos Sólidos Urbanos (CTRSU), mas também em Aterros Sanitários e na Estação de Tratamento e Valorização Orgânica (ETVO). A CTRSU e os aterros não serão explicados no presente trabalho, uma vez que se encontram fora do seu âmbito.

A ETVO localiza-se na Amadora, tendo iniciado o funcionamento a 3 de fevereiro de 2005 (Figura 3.1).



Figura 3.1. Estação de Tratamento e Valorização Orgânica da Valorsul

Com uma área ocupada de 4 ha, produz energia a partir do aproveitamento do biogás produzido no processo de DA, e composto orgânico para uso agrícola e doméstico, a partir do digestato da DA num Pós-Tratamento Aeróbico em área fechada (Valorsul, 2020) (Tabela 3.1).

A estação é composta por uma secção de receção e tratamento físico dos resíduos, uma unidade de hidrólise e de metanização, uma unidade de estabilização e afinação do composto e uma unidade de afinação do biogás.

Tabela 3.1. Quantidade de produtos tratados e valorizados na ETVO anualmente (Valorsul, 2020)

Produtos tratados e valorizados	Unidade	Quantidade
Energia elétrica bruta	GWh.ano ⁻¹	8 - 12
Autoconsumo elétrico	GWh.ano ⁻¹	4 - 6
Composto	Mg.ano ⁻¹	9.800 - 14.700

Os resíduos orgânicos são recolhidos seletivamente dos setores da restauração, hotelaria, mercados abastecedores e retalhistas, limpeza de jardins, entre outros, e encaminhados para uma área isolada de receção e descarga. Após o pré-tratamento para remoção de materiais indesejáveis, como vidros, pedras e plásticos, os resíduos são misturados com material digerido e, posteriormente, alimentados aos dois biorreatores (3500 m³ cada).

O biogás produzido é armazenado num gasómetro de 3000 m³, e o produto digerido (digestato) é desidratado e encaminhado para compostagem. O processo que decorre em 13 dias, primeiramente, com arejamento forçado em túneis de compostagem, seguido de uma fase coberta para maturação do composto e uma fase de armazenamento a céu aberto. O biogás deve ser o mais livre possível de H₂S, sendo por isso injetadas doses microscópicas de O₂ para inibir o seu aparecimento, e utilizados condensadores para remover a humidade em excesso.

É aproveitado o calor gerado pelos gases de escape dos motores de cogeração, assim como nos próprios motores de cogeração, para produção de um circuito de água quente a aproveitar para o aquecimento dos digestores anaeróbios.

A ETVO encontra-se, numa primeira fase, dimensionada para tratar anualmente um máximo de 40 mil toneladas de matéria orgânica, estando previsto, mediante justificação, o aumento de capacidade em 20 mil toneladas.

Tabela 3.2. Percentagem de Resíduos Orgânicos a processar na ETVO por setor (Valorsul, 2020)

Setores Considerados	Percentagem de Resíduos Orgânicos a processar na ETVO
Restaurantes e afins, centros comerciais, hotéis	35% - 50%
Mercado Abastecedor da Região de Lisboa	30% - 45%
Cantinas de empresas, universidades, hospitais, estabelecimentos prisionais, estabelecimentos militares	10% - 20%
Jardins/Cemitérios/Parques	0% - 10%

De acordo com a APA (2018), em 2018, foram processados cerca de 35 mil toneladas de resíduos recolhidos seletivamente, tendo 25 785 toneladas sido encaminhadas para os Digestores Anaeróbios e produzido 669 toneladas de composto, assim como mais de 9 000 MWh de energia elétrica bruta.

Os resíduos rejeitados do processo de DA são encaminhados para Triagem e para Incineração na CTRSU (com produção de energia elétrica), tendo no mesmo ano sido rejeitados 167 t e 9102 t para cada um destes destinos, respetivamente.

A DA na ETVO opera em regime contínuo e termófilo, com geração de eletricidade e calor suficientes para colmatar as necessidades energéticas da própria instalação. Os efluentes líquidos e gasosos são tratados em unidades próprias existentes na ETVO. O fluxograma de funcionamento encontra-se representado na Figura 3.2.

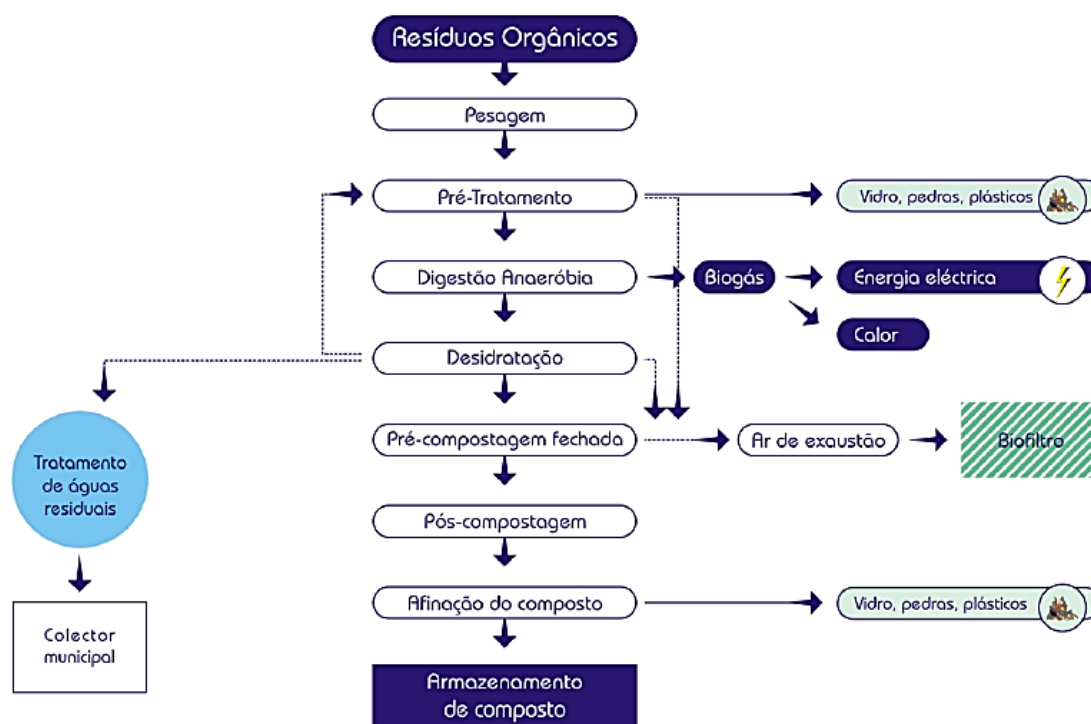


Figura 3.2. Fluxograma Funcionamento da ETVO (Cardoso, 2017)

4 Metodologia

4.1 Cenários

Foram estudados 3 cenários no decorrer desta dissertação de forma a estimar a produção de bioH_2 , de CH_4 e CO_2 , assim como simulada a energia produzida sob a forma de eletricidade e calor.

Estes cenários foram baseados nos ensaios laboratoriais realizados em anos anteriores dedicados ao estudo e otimização dos processos biológicos realizados na ETVO da Valorsul, nomeadamente os trabalhos de Lancinha (2016), Salvaterra (2019) e Surra (2019) para ensaios de DA e Martins (2019) para ensaios de FE. Foi ainda considerado o conjunto de ensaios realizados por Ortigueira (2020), em particular a aplicação do hidrogénio produzido na célula de combustível do tipo PEM.

Visto que os dados de produção de bioCH_4 por DA a partir de AOV efluentes ao tanque de FE, estudados em C2 e C3, foram obtidos em regime mesófilo, a avaliação de desempenho entre todos os cenários beneficia de uma análise com o menor número de diferenças de operação entre sistemas.

O primeiro cenário considera a produção de biogás através da tecnologia atualmente existente nas instalações da ETVO da Valorsul, que engloba a produção de energia sob a forma de eletricidade, posteriormente debitada na rede elétrica nacional, assim como sob a forma de calor e aproveitada para o aquecimento dos biodigestores. Estas duas formas de energia provêm de dois motores de cogeração – Figura 4.1.

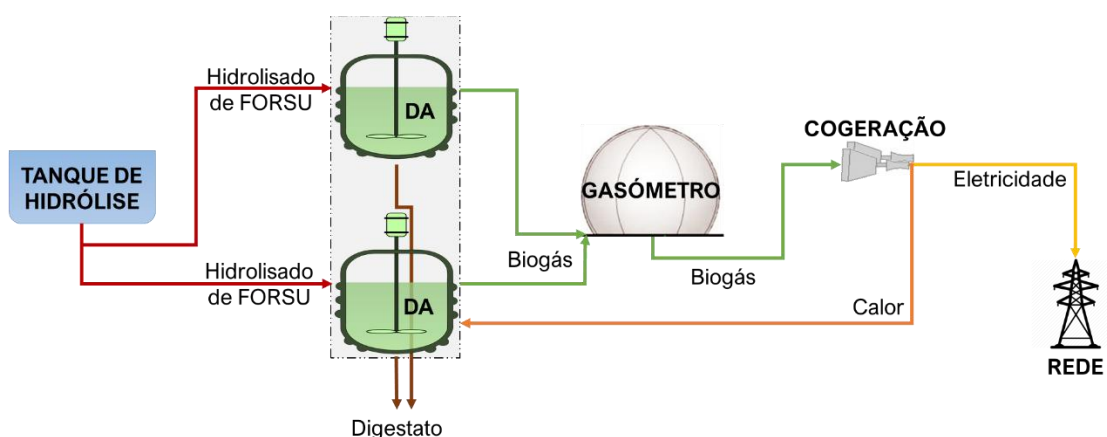


Figura 4.1. Diagrama de produção do C1 – produção de biogás através de DA com posterior aplicação do biogás nos motores de cogeração

O segundo cenário considera a produção de energia como duas fases em série: no primeiro digestor dá-se o processo biológico de Fermentação Escura (hidrólise, acidogénese e acetogénese), de onde resulta um gás com H_2 e CO_2 , enquanto no segundo digestor ocorre a fase final da Digestão Anaeróbia, a metanogénese, que origina um biogás rico em CH_4 e CO_2 . O afluente ao primeiro reator é a FORSU recolhida, enquanto o afluente ao segundo reator é o digerido anaeróbio, rico em AOV, proveniente do primeiro digestor – Figura 4.2.

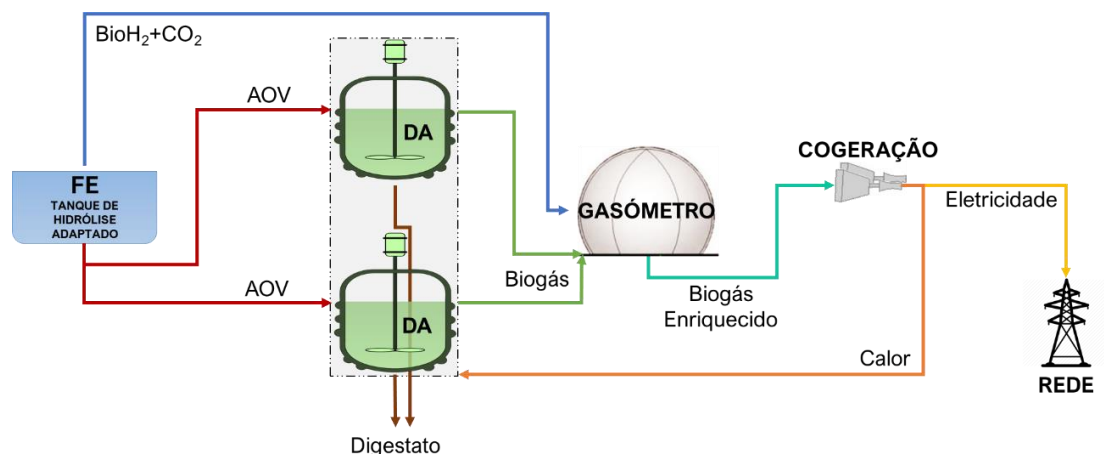


Figura 4.2. Diagrama de produção do C2 – produção de $bioH_2$ por FE seguida de produção de biogás por DE e aplicação do biogás enriquecido nos motores de cogeração

O terceiro cenário pretende simular um processo idêntico ao do cenário C2 com a diferença do encaminhamento do H_2 produzido no primeiro biorreator. Ao contrário do segundo cenário, o $bioH_2$ produzido em C3 não serve para enriquecimento da mistura de gases sendo em vez disso aplicado a uma célula de combustível do tipo PEM, após remoção do CO_2 por filtração de membranas. Assim sendo, existem dois fluxos distintos para a produção de energia: a geração de eletricidade por via da aplicação do $bioH_2$ numa célula de combustível e a aplicação do biogás do segundo biorreator aos motores de cogeração, de onde resulta eletricidade e calor – Figura 4.3.

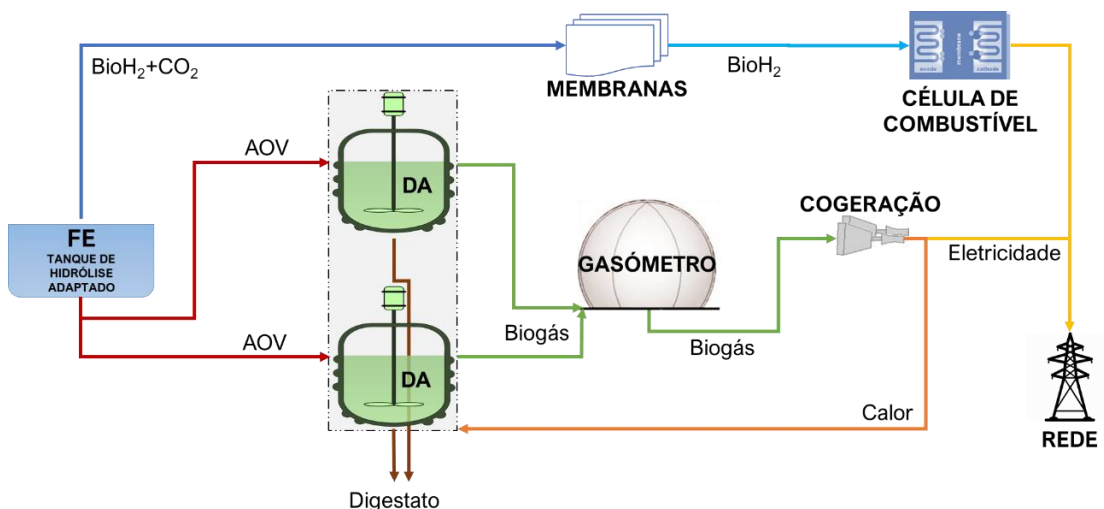


Figura 4.3. Diagrama de produção do C3 – produção de $bioH_2$, por FE, a aplicar numa célula de combustível do tipo PEM e produção de biogás, por DA, a aplicar nos motores de cogeração

Foram consideradas duas hipóteses na produção de hidrogénio, fundamentadas na utilização de afluentes de composições diferentes: sintético (Ortigueira, 2019) e real (Martins, 2019).

4.2 Balanços de massa

A quantificação da matéria afluente deu-se em função das tecnologias às quais seria aplicada, isto é, hidrolisado de FORSU em C1 e FORSU em C2 e C3, mas existe ainda necessidade de considerar a matéria que dá entrada ao segundo reator nos cenários C2 e C3: AOV. Numa primeira fase, o cálculo da FORSU afluente é idêntico para todos os cenários, distinguindo-se somente os valores de percentagem de matéria orgânica e remoção de sólidos voláteis respeitantes a cada processo biológico.

4.2.1 FORSU

De forma a calcular a energia potencial contida no biogás produzido, foi essencial estimar, em primeiro lugar, a massa de resíduos que daria origem ao biogás. Deste modo, foi realizado um balanço de massa que teve por base os valores publicados nas Fichas SGRU de 2018, disponibilizados pela APA – Figura 4.4.

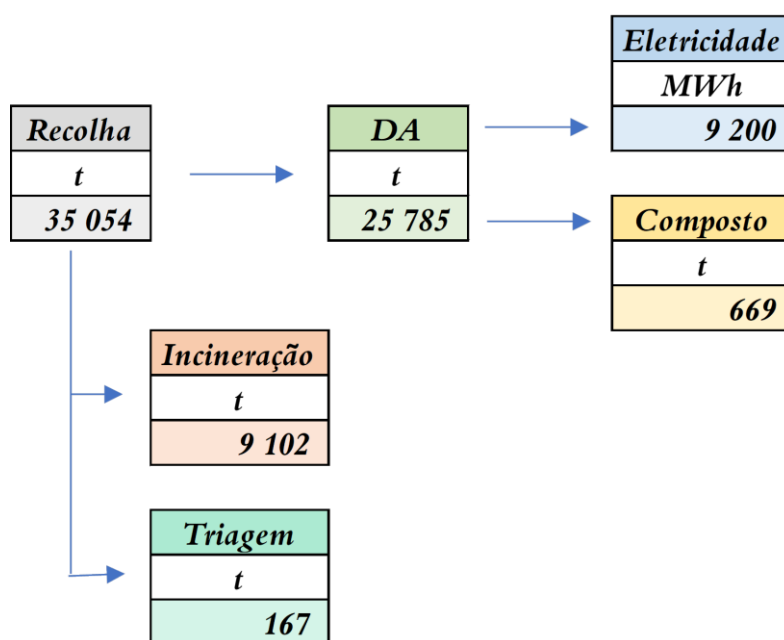


Figura 4.4. Resumo do destino final dos RSU recebidos pela ETVO e produtos gerados (Adaptado de APA, 2018)

Em 2018 foram recolhidas 35 054 toneladas de RSU, das quais 9 102 toneladas foram encaminhadas para Incineração e 167 toneladas para Triagem. Os resíduos enviados para o processo biológico de DA foram contabilizados como o resultante do balanço calculado na equação 10, ou seja, 25 758 toneladas (em 2018):

$$FORSU_{Total} = RSU_{Total} - RSU_{Incineração} - RSU_{Triagem} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde,

- $FORSU_{Total}(t)$ é a fração orgânica que entra no digestor anaeróbio;
- $RSU_{Total}(t)$ é a quantidade de resíduos que é recolhida;
- $RSU_{Incineração}(t)$ é a quantidade de resíduos encaminhados para incineração;
- $RSU_{Triagem}(t)$ é a quantidade de resíduos encaminhados para triagem.

Contudo, dada a entrada no digestor, nem toda a FORSU é convertida a bioH₂ e/ou biogás, havendo eficiências a considerar em ambos os processos biológicos (FE e DA); da matéria que entra nos biorreatores, apenas uma percentagem da mesma é passível de ser convertida, a qual corresponde à fração de Sólidos Voláteis (SV) relativamente aos Sólidos Totais (ST) – %SV/ST – e dessa fração, apenas uma parte sofre efetivamente conversão a bioH₂ ou a CH₄ (% de remoção de SV nos biorreatores de FE e metanogénese). Foi, por isso, calculada a matéria volátil em cada um dos processos, de acordo com a Eq. 12:

$$FORSU_{Volátil} = FORSU_{Total} \times \eta_{Matéria\ Volátil} \quad \text{Eq. 12}$$

Onde,

- $FORSU_{Volátil}(t)$ é a quantidade de sólidos voláteis nos resíduos orgânicos;
- $\eta_{Matéria\ Volátil} (\% t_{SV}/t_{ST})$ é percentagem de matéria volátil na FORSU da Valorsul, obtida através do quociente dos Sólidos Voláteis pelos Sólidos Totais;

Uma vez obtida a quantidade de matéria que se transforma em gás, foi calculado o volume de gás energético, CH₄ e H₂, resultante de cada processo biológico.

4.2.2 Metano

No caso da DA, visto ser um processo estável e perfeitamente conhecido, assumiu-se a estabilidade do processo e admitiu-se um valor único de *rendimento* DA_{FORSU} em todos os cálculos. Para o processo de DA a partir do hidrolisado de FORSU, admitiu-se um rendimento de 321 m³CH₄/t_{SV}.

$$massa\ CH_{4FORSU} = FORSU_{Volátil} \times rendimento\ CH_{4FORSU} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde,

- $massa\ CH_{4FORSU} (m^3)$ é a massa de CH₄ produzido na DA;
- $FORSU_{Volátil}(t)$ é a quantidade de sólidos voláteis nos resíduos orgânicos;
- $rendimento\ CH_{4FORSU} (m^3_{CH_4}/t_{SV})$ é o rendimento de conversão de SV em metano, expresso em volume de CH₄ por massa sólidos voláteis removidos durante a DA.

Uma vez obtido o volume de CH₄, é possível determinar-se a massa contida no mesmo através da densidade:

$$CH_{4FORSU} = massa\ CH_{4FORSU} \times d_{CH_4} \quad \text{Eq. 14}$$

Onde,

- CH_{4FORSU} (m³) é o volume de CH₄ obtido por DA;
- $massa\ CH_{4FORSU}$ (t) é a massa de biometano obtido;
- d_{CH_4} (t/m³) é a densidade do CH₄ em condições PTN.

4.2.3 BioH₂

O cálculo do bioH₂ produzido segue a mesma lógica que o cálculo do CH₄, mas com base nos dados de dados de Martins (2019):

$$massa\ bioH_2 = FORSU_{Volátil} \times rendimento\ bioH_2 \quad \text{Eq. 15}$$

Onde,

- $massa\ bioH_2$ (m³) é a massa de bioH₂, produzido na FE;
- $FORSU_{Volátil}$ (t) é a quantidade de sólidos voláteis nos resíduos orgânicos;
- $rendimento\ bioH_2$ (m³_{H₂}/t_{SV}) é o rendimento de conversão de SV em bioH₂, expresso em volume de H₂ por massa sólidos voláteis removidos durante a FE.

Uma vez obtido o volume de hidrogénio, é possível determinar a massa contida no mesmo através da densidade:

$$bioH_2 = massa\ bioH_2 \times d_{H_2} \quad \text{Eq. 16}$$

Onde,

- $bioH_2$ (t) é o volume de bioH₂ obtido por FE;
- $massa\ bioH_2$ (m³) é a massa de bioH₂, produzido na FE;
- d_{H_2} (t/m³) é a densidade do bioH₂ em condições PTN.

4.2.4 Dióxido de Carbono

De forma a conseguir calcular-se a quantidade de CO₂ produzido em cada um dos processos biológicos, estabeleceu-se uma relação de proporcionalidade CH₄/CO₂ e bioH₂/CO₂, e as respetivas percentagens volúmicas. Considera-se, para o biogás de DA do hidrolisado da FORSU, uma composição volúmica do biogás de 50% de CH₄ e 46% de CO₂ (Salvaterra, 2019). Para a DA dos AOV efluentes da FE, considera-se uma composição volúmica de 73% de CH₄ e 27% de CO₂ (Salvaterra, 2019).

$$\text{rendimento } CO_2 = \frac{\text{rendimento } CH_4 \times \% \frac{v_{CO_2}}{v_{biogás}}}{\% \frac{v_{CH_4}}{v_{biogás}}} \quad \text{Eq. 17}$$

Onde,

- $\text{rendimento } CO_2 (m^3_{CO_2}/t_{SV})$ é o rendimento de conversão de SV em CO_2 , expresso em volume de CO_2 por massa sólidos voláteis removidos a DA;
- $\text{rendimento } CH_4 (m^3_{CH_4}/t_{SV})$ é o rendimento de conversão de SV em CH_4 , expresso em volume de CH_4 por massa sólidos voláteis removidos durante a DA;
- $\% \frac{v_{CO_2}}{v_{biogás}}$ é a proporção volúmica de CO_2 contido no volume de biogás da DA;
- $\% \frac{v_{CH_4}}{v_{biogás}}$ é a proporção volúmica de CH_4 contido no volume de biogás da DA.

A composição volúmica do gás da FE admite-se como sendo 32% de $bioH_2$ e 68% de CO_2 (Martins, 2019).

$$\text{rendimento } CO_2 = \frac{\text{rendimento } H_2 \times \% \frac{v_{CO_2}}{v_{gás}}}{\% \frac{v_{H_2}}{v_{gás}}} \quad \text{Eq. 18}$$

- $\text{rendimento } CO_2 (m^3_{CO_2}/t_{SV})$ é o rendimento de conversão de SV em CO_2 , expresso em volume de CO_2 por massa sólidos voláteis removidos a FE;
- $\text{rendimento } H_2 (m^3_{H_2}/t_{SV})$ é o rendimento de conversão de SV em H_2 , expresso em volume de H_2 por massa sólidos voláteis removidos durante a FE;
- $\% \frac{v_{CO_2}}{v_{gás}}$ é a proporção volúmica de CO_2 contido no volume de gás da FE;
- $\% \frac{v_{H_2}}{v_{gás}}$ é a proporção volúmica de H_2 contido no volume de gás da FE.

Foi então possível calcular a massa de CO_2 produzido em cada processo biológico:

$$CO_2 = FORSU_{Volátil} \times \text{rendimento } CO_2 \quad \text{Eq. 19}$$

Onde,

- $CO_2 (m^3)$ é o volume de CO_2 produzido;
- $FORSU_{Volátil} (t)$ é a quantidade de sólidos voláteis nos resíduos orgânicos;
- $\text{rendimento } CO_2 (m^3_{CO_2}/t_{SV})$ é o rendimento de conversão de SV em CO_2 , expresso em volume de CO_2 por massa sólidos voláteis removidos.

Uma vez obtido o volume de CO_2 , é possível determinar a massa contida no mesmo através da densidade.

$$massa\ CO_2 = CO_2 \times d_{CO_2} \quad \text{Eq. 20}$$

Onde,

- $massa\ CO_2\ (t)$ é a massa de dióxido de carbono obtido;
- $CO_2\ (m^3)$ é o volume de CO_2 produzido;
- $d_{CO_2}\ (t/m^3)$ é a densidade do CO_2 em condições PTN.

4.2.5 AOVs

O cálculo dos AOVs afluentes ao segundo biorreator, nos cenários de produção de biogás a duas fases (cenários 2 e 3), contempla a assunção de que a matéria que não foi convertida em biogás será convertida em AOVs. Para tal, assume-se que a quantidade de AOVs afluentes ao biorreator de DA é, no mínimo, a percentagem de SV de FORSU convertível que não foi convertida na FE.

Foi calculada a eficiência de conversão da FE a partir da massa de gás convertida por FE:

$$\eta_{FE} = \frac{massa\ bioH_2 + massa\ CO_2}{FORSU_{Volátil}} \quad \text{Eq. 21}$$

Onde,

- $\eta_{FE}\ (%)$ é a eficiência de conversão de sólidos voláteis em gás através da FE;
- $massa\ bioH_2\ (m^3)$ é o volume de H_2 , produzido na FE;
- $massa\ CO_2\ (t)$ é a massa de dióxido de carbono obtido;

Uma vez calculada a percentagem de sólidos voláteis convertidos em gás, considera-se que a restante matéria volátil é encaminhada para o segundo biorreator, juntamente com os Sólidos Fixos (SF). Assim, o cálculo do afluente ao biorreator de DA nos cenários 2 e 3 é realizado conforme a Eq. 22:

$$AOV_{Totais} = FORSU_{Total} - (FORSU_{Volátil} \times \eta_{FE}) \quad \text{Eq. 22}$$

Onde,

- $AOV_{Totais}\ (t)$ é a quantidade de resíduos afluentes ao segundo biorreator de DA;
- $FORSU_{Total}\ (t)$ é a fração orgânica que entra no digestor anaeróbio;
- $FORSU_{Volátil}\ (t)$ é a quantidade de sólidos voláteis nos resíduos orgânicos;
- $\eta_{FE}\ (%)$ é a eficiência de conversão de sólidos voláteis em gás através da FE.

Foi então calculada a massa de sólidos voláteis contidos nos AOVs afluentes à DA:

$$AOV_{Volátil} = AOV_{Totais} \times rendimento\ CH_{4AOV} \quad \text{Eq. 23}$$

Onde,

- $AOV_{Volátil} (t)$ é a quantidade de sólidos voláteis nos AOVs;
- $AOV_{Totais} (t)$ é a quantidade de AOVs afluente à DA;
- $rendimento\ CH_{4AOV} (m^3_{CH_4}/t_{SV})$ é o rendimento de conversão de SV em CH_4 , expresso em volume de CH_4 por massa sólidos voláteis removidos.

4.3 Quantificação de Energia

A energia contida no gás da FE e no biogás da DA foi calculada de acordo com as equações Eq. 24 e Eq. 25.

$$E_{Biogás} = massa\ CH_{4FORSU} \times PCI_{CH_4} \quad \text{Eq. 24}$$

$$E_{bioH_2} = massa\ bioH_2 \times PCI_{H_2} \quad \text{Eq. 25}$$

Onde,

- $E_{BioCH_4} (GJ)$ é a energia máxima contida no biometano;
- $E_{BioH_2} (GJ)$ é a energia máxima contida no bio H_2 ;
- $PCI_{CH_4} (GJ/t)$ é o PCI do metano;
- $PCI_{H_2} (GJ/t)$ é o PCI do hidrogénio.

O cálculo da energia contida no biogás parte do pressuposto que o CH_4 é o único responsável por conferir conteúdo energético à mistura de gases (Recebli *et al.*, 2015).

Na conversão da energia contida no bio CH_4 e bio H_2 em eletricidade e calor, através dos motores de cogeração, foram utilizados os fatores de conversão citados por Surra (2019) (Figura 4.5).

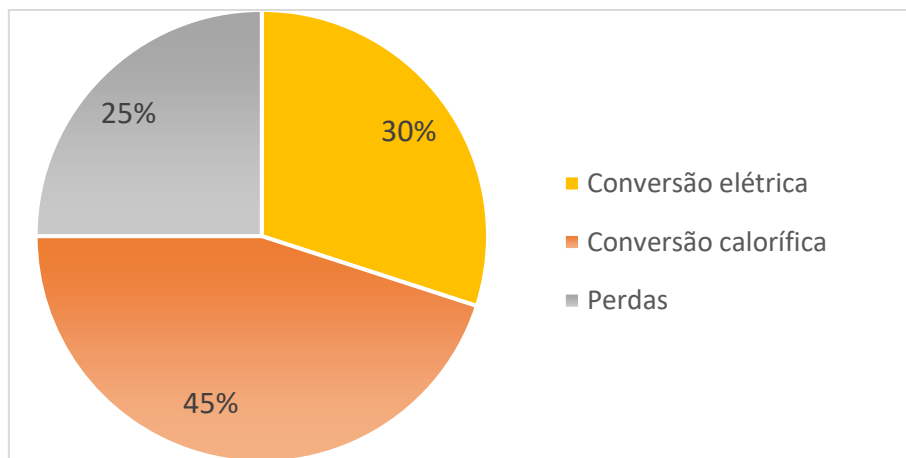


Figura 4.5. Eficiência de conversão de energia química, contida no biogás, em energia elétrica, energia térmica e perdas nos motores de cogeração existentes na ETVO (Surra, 2019)

4.3.1 Energia elétrica

Nos motores de cogeração:

$$E_{Ele/BioCH_4} = E_{BioCH_4} \times 0,3 \quad \text{Eq. 26}$$

$$E_{Ele/BioH_2} = E_{BioH_2} \times 0,3 \quad \text{Eq. 27}$$

Onde,

- $E_{Ele/BioCH_4}$ (GJ) é a energia convertida em eletricidade a partir do biometano;
- $E_{Ele/BioH_2}$ (GJ) é a energia convertida em eletricidade a partir do bioH₂;
- 0,3 é a percentagem admitida de conversão elétrica (Surra, 2019).

Nas células PEMFC:

$$E_{Ele/BioH_2} = E_{BioH_2} \times (1,7 \times 10^{-3}) \quad \text{Eq. 28}$$

Onde,

- $1,7 \times 10^{-3}$ (MWh.m³⁻¹) é o rendimento da energia elétrica obtida através da aplicação do H₂ na PEMFC (Ortigueira *et al.*, 2020).

4.3.2 Energia calorífica

$$E_{Cal/BioCH_4} = E_{BioCH_4} \times 0,45 \quad \text{Eq. 29}$$

$$E_{Cal/BioH_2} = E_{BioH_2} \times 0,45 \quad \text{Eq. 30}$$

Onde,

- $E_{Cal/BioCH_4}$ (GJ) é a energia convertida em calor a partir do biometano;
- $E_{Cal/BioH_2}$ (GJ) é a energia convertida em calor a partir do bioH₂;
- 0,45 é a percentagem admitida de conversão calorífica (Surra, 2019).

As conversões para GWh foram feitas multiplicando o valor em GJ pelo fator de conversão de $2,8 \times 10^{-4}$.

5 Resultados e Discussão

5.1 Cenário 1 – situação atual

No cenário que pretende descrever a situação atual na ETVO da Valorsul foi considerado o rendimento de CH_4 de $321 \text{ m}^3_{\text{CH}_4} \cdot \text{tsv}^{-1}$ obtido por Salvaterra (2019). O ensaio que deu origem a este rendimento teve por base amostras do hidrolisado de FORSU inoculadas com a lama anaeróbia efluente ao digestor de DA, ambos da ETVO da Valorsul. Salvaterra (2019) realizou o referido ensaio em regime contínuo, mesófilo (37°C), com $\text{pH} = 7,86$ e $\text{TRH} = 21\text{d}$.

As amostras do hidrolisado de FORSU foram crivadas num crivo (Retsch), com 2 mm de malha, tendo sido removida uma parte da matéria que incluía plásticos, vidros e cerâmicas. Para além destes resíduos inorgânicos, foram também removidos resíduos orgânicos de maior dimensão como cascas de ovos, cascas e caroços de frutas e ossos.

5.1.1 Volume de biogás

Através da aplicação da metodologia desenvolvida aos dados obtidos por Salvaterra (2019), foi obtido um rendimento de biogás produzido para este primeiro cenário de $620 \text{ m}^3_{\text{biogás}} \cdot \text{tsv}^{-1}$, o equivalente a conseguir $38\,244 \text{ m}^3_{\text{biogás}} \cdot \text{d}^{-1}$ à escala da ETVO, resultantes do processamento diário de 71 t de FORSU.

Esta quantidade de hidrolisado de FORSU diária dá origem a uma carga orgânica aplicada (OLR) de $10 \text{ kg}_{\text{sv}} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, uma vez que se considera a entrada da FORSU aos dois reatores de 3500 m^3 em paralelo. Contudo, a carga orgânica aplicada na alimentação do biorreator durante o ensaio experimental que deu origem ao rendimento de $321 \text{ m}^3_{\text{CH}_4} \cdot \text{tsv}^{-1}$ foi de aproximadamente $4,25 \text{ kg}_{\text{sv}} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ (Salvaterra, 2019). Uma vez que os valores de produção de CH_4 são baseados neste último dado, é expectável a ETVO não obtivesse a mesma taxa de produção de biogás para um TRH de 21 dias.

Tendo por base os valores experimentais obtidos a partir da DA de FORSU provenientes da Valorsul, estima-se uma composição do biogás com aproximadamente 50% de biometano, 47% de dióxido de carbono e os restantes 3% de outros gases (entre os quais H_2S e CO) (Salvaterra, 2019) (Tabela 5.1).

Tabela 5.1. Volumes e percentagens volúmicas do biogás obtido no CI e constituintes do mesmo

Constituintes	%v/v	V (m^3)	
CH_4	50,4%	7 035 437	
CO_2	46,9%	6 546 865	13 959 201
Outros	2,7%	376 898	

Estas percentagens volúmicas de CH_4 encontram-se na gama inferior de valores obtidos para a percentagem de metano obtido por DA (em regime termófilo) de hidrolisado de FORSU – 62,5% (Horan, 2018), em particular de amostras oriundas à ETVO em questão – 70,6% (Lancinha, 2016) e 66,1% (Surra, 2019). Ainda assim, justifica-se a utilização de dados oriundos de ensaios realizados a 37°C de modo a obter uma melhor comparação com os cenários de FE também baseados em ensaios a 37°C.

5.1.2 Energia produzida

Considerou-se, para efeitos de conversão em energia elétrica e calorífica nas instalações da ETVO da Valorsul, as eficiências de 30% e 45%, respetivamente, divulgadas por Surra (2019).

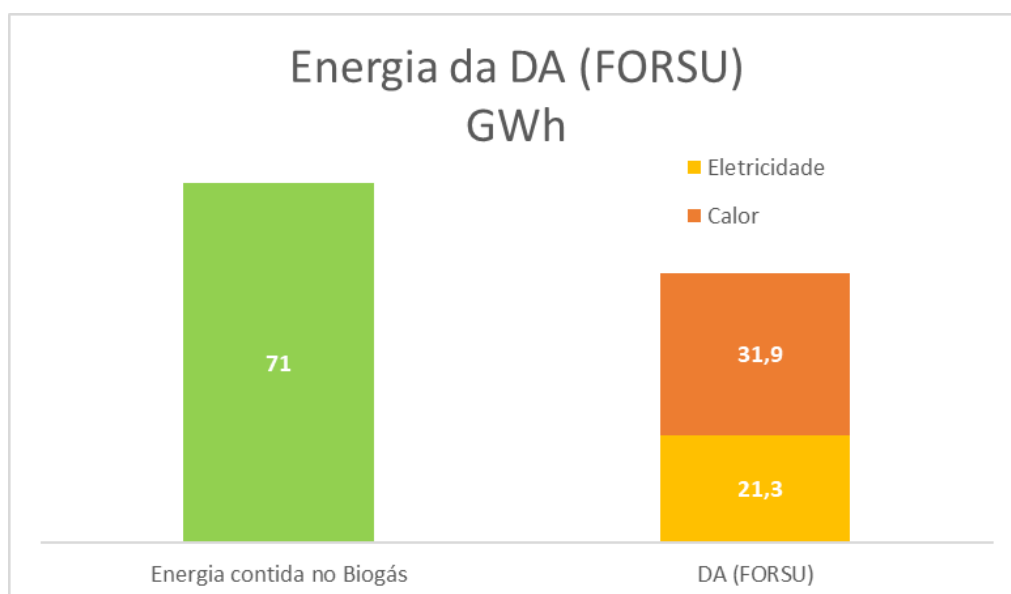


Figura 5.1. Energia obtida por DA da FORSU. BioCH_4 – energia contida no biometano produzido; DA – energia conseguida através da Digestão Anaeróbia.

No C1 foi projetado um potencial de produção de 21,3 GWh de energia elétrica e 31,9 GWh de energia calorífica, através da DA, o que representa 75% dos 71 GWh de energia contida no biogás (Figura 5.1). Os restantes 25% dizem respeito a perdas nos motores de cogeração. Por oposição, o valor publicado pela própria Valorsul para eletricidade produzida via DA para os dados do mesmo ano foi de 9,2 GWh.

Esta discrepância pode ser justificada com base nos dados utilizados no modelo de cálculo de balanços de massa, dados esses que por considerarem os resultados de análises laboratoriais, oriundos de processos biológicos a uma escala consideravelmente menor, possibilitam a existência de resultados pouco característicos da escala industrial.

A quantidade de resíduos admitida a processos biológicos como a DA, em particular a proporção de matéria orgânica facilmente biodegradável nela contida, é determinante da eficiência de conversão de sólidos em biogás.

Foi considerada uma fração de matéria orgânica volátil de 85% SV/ST (Salvaterra, 2019), valor que se enquadra no intervalo de valores expectáveis para a DA a partir de FORSU, à escala laboratorial. Em 2016 foram realizadas análises à FORSU proveniente da ETVO e obteve-se uma percentagem da fração de matéria orgânica de 80% ST/SV (Lancinha, 2016).

Foi simulada a produção de biogás (e energia) para uma percentagem menor de matéria orgânica volátil, de forma a encontrar o valor de conversão de sólidos voláteis em biogás que desse origem a uma produção de eletricidade semelhante à publicada pela Valorsul. Os cálculos realizados revelam que a ETVO foi capaz de converter 37% da matéria orgânica processada nos biorreatores de DA em biogás. Em contraste, os ensaios laboratoriais levados a cabo por Salvaterra (2019) indicam que foi possível converter 82% dos SV afluentes ao biorreator em biogás.

É, por isso, presumível que o pré-tratamento dado à FORSU afluente ao biorreator de DA em laboratório influencie esta proporção de sólidos voláteis presentes na alimentação do digestor de forma a favorecer a produção de biogás por volume de SV afluentes. Uma vez que são removidos materiais não orgânicos e orgânicos dificilmente degradados por DA, o parâmetro de %SV/ST não é um indicador ideal para avaliar a conversão de SV em biogás.

5.2 Cenários 2 e 3 – Motores de cogeração e célula de combustível

Dentro dos cenários C2 e C3 foi estudada a produção de hidrogénio e metano a partir de substratos reais, com base nos trabalhos experimentais de Martins (2019) e Salvaterra (2019).

Martins (2019) conduziu um ensaio de produção de bioH_2 a partir de amostras da FORSU inoculadas com a lama anaeróbia efluente ao digestor de DA da ETVO da Valorsul, em regime contínuo, mesófilo (37°C) e com $\text{pH} = 5,5$. Os ensaios levados a cabo por Martins (2019) alcançaram um rendimento $= 18,2 \text{ L}_{\text{H}_2} \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$, para uma $\text{OLR} = 18 \text{ g}_{\text{SV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ e um $\text{TRH} = 5 \text{ d}$.

Salvaterra (2019) realizou os ensaios experimentais de produção de metano obtido a partir dos AOV efluentes ao tanque de FE de Martins (2019), em regime contínuo, mesófilo (37°C) e $\text{pH} = 7,9$. No ensaio de controlo foi utilizada FORSU como afluente ao digestor anaeróbio sob as mesmas condições de funcionamento. Os ensaios de DA de AOV de Salvaterra (2019) alcançaram um rendimento $= 721 \text{ L}_{\text{CH}_4} \cdot \text{kg}_{\text{SV}}^{-1}$, para uma $\text{OLR} = 2,8 \text{ g}_{\text{SV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ e um $\text{TRH} = 21 \text{ d}$.

Ambos os trabalhos utilizaram como inóculo a lama anaeróbia proveniente dos tanques de digestão anaeróbia da própria ETVO.

Para a quantidade anual de 25 785 t de FORSU considerada, e admitindo o funcionamento da ETVO de 365 dias por ano, estima-se uma quantidade de resíduos processados diariamente pela instalação de 71 t.

5.2.1 Volume de Hidrogénio

À semelhança dos cálculos realizados para se obter o volume de biogás a partir do hidrolisado de FORSU no primeiro cenário, foi utilizada a percentagem de SV/ST obtida experimentalmente e aplicada à massa de FORSU processada na ETVO, de forma a calcular-se o volume de bioH₂.

Martins (2019) obteve uma %SV/ST de 88%, valor aproximado ao ensaio de Salvaterra (2019) para o mesmo tipo de amostras (hidrolisado de FORSU).

Foi obtido o mesmo volume de bioH₂ para os cenários C2 e C3 visto que as diferenças nas montagens só se dão após a produção do gás da FE. Assim, nos cenários produtores de hidrogénio, foi obtido um volume de bioH₂ de 411 233 m³.ano⁻¹ (1 127 m³.d⁻¹), correspondentes a 32% v/v do gás resultante da FE (Tabela 5.2). O restante volume de gás diz respeito a CO₂.

Tabela 5.2. Volumes e percentagens volúmicas do gás obtido em C2 e C3, e constituintes do mesmo

Constituintes	%v/v	V (m ³)	
H ₂	32%	411 233	1 285 104
CO ₂	68%	873 870	

A percentagem volúmica de bioH₂ obtido no gás da FE enquadra-se nos valores encontrados na bibliografia para condições de operação em regime mesófilo e a partir de substrato de FORSU: 34,7% v/v (Redondas *et al.*, 2012) e 39% v/v (Castillo-Hernández, Mar-Alvarez and Moreno-Andrade, 2015)

É possível, no entanto, otimizar a produção de bioH₂ por FE e ultrapassar determinados constrangimentos durante o processo biológico que inibem a conversão do substrato em bioH₂.

Ortigueira (2019) realizou ensaios de FE em *batch*, com T = 37°C e ph =5,5, a partir de amostras de resíduos de restauração, como restos de comida de serviço habitual e restos da preparação de comida crua. O inóculo utilizado neste ensaio foi a bactéria *Clostridium butyricum* DSM 10702, da Coleção Alemã de Microrganismos e Culturas Celulares (DSMZ, Braunschweig, Alemanha).

De forma idêntica ao hidrolisado de FORSU utilizado nos ensaios de Martins (2019) e Salvaterra (2019), as amostras de Ortigueira (2019) sofreram a remoção de material biológico dificilmente degradável por FE, como ossos e caroços. Desta forma, Ortigueira (2019) obteve um rendimento de bioH₂ de 74,9 m³H₂.tsv⁻¹.

Para um caso de produção de bioH₂ por FE otimizado de Ortigueira (2019), a ETVO teria capacidade para produzir 5 292 889 m³ de gás da FE, com uma composição de 95% de bioH₂, o equivalente a 1 693 725 m³ de bioH₂.

Vários estudos citam ainda a fermentação conjunta de substratos como forma de aumentar o rendimento e a taxa de produção de bioH_2 , nomeadamente a adição de lamas de ETAR e dos AOV da DA (Tyagi *et al.*, 2014; Tapia-Venegas *et al.*, 2015; Sivagurunathan *et al.*, 2016).

Também a adição de sulfato ferroso (FeSO_4), na ordem dos $11 - 13 \text{ mg.L}^{-1}$, se mostrou proveitoso no aumento do rendimento e taxa de produção de bioH_2 em FE de culturas mistas e em regime mesófilo (35°C) (Lee *et al.*, 2009).

Deste modo, seria interessante explorar os efeitos da fermentação conjunta da FORSU com lamas de ETAR que contenham FeSO_4 utilizado no tratamento de águas residuais de modo a obter maior quantidade de bioH_2 .

5.2.2 Volume de Metano

Os cenários C2 e C3 contemplam, para além da produção de hidrogénio, a produção de metano a partir dos AOV saídos da FE que ocorre a montante. Como tal, obtiveram-se níveis de produção superiores aos da DA de FORSU, visto que a conversão do hidrolisado de FORSU em AOV no estágio anterior estimula a produção de CH_4 (Salvaterra, 2019).

Os sistemas de produção de biogás a partir de AOV (C2 e C3) obtiveram um volume de biogás de $20\,239\,227 \text{ m}^3$ (o equivalente a 30% a mais do volume de biogás gerado a partir da DA de FORSU).

Importa, no entanto, realçar que aos biorreatores de DA a partir de AOV (C2 e C3) chega apenas 93% da massa de resíduos orgânicos voláteis comparativamente à que dá entrada aos digestores anaeróbios no C1 (a partir do hidrolisado de FORSU). Quer isto significar que a existência de uma fase de FE a montante do sistema em duas fases favorece a produção de biogás na fase de DA.

De facto, na DA de AOV, dá-se uma taxa de conversão de SV em biogás de quase 100%, ao contrário do que acontece na DA a partir do hidrolisado de FORSU que se mantém na ordem dos 80%.

5.2.3 Energia produzida no cenário C2

No cenário C2 foi estimada uma produção anual de $20\,239\,227 \text{ m}^3$ de biogás enriquecido com bioH_2 , com um conteúdo energético de 141 GWh. Tal como no cenário C1, a utilização dos motores de cogeração reflete a conversão de 75% do conteúdo energético do gás aplicado em 42,27 GWh de eletricidade (30%) e 63,41 GWh de calor (45%).

Ressalve-se que é esperado que, com o enriquecimento do biogás com hidrogénio – a pelo menos 10% do volume total (Porpatham, Ramesh and Nagalingam, 2007) – haja um aumento da eficiência de conversão em energia útil nos motores de cogeração a biogás por contribuição do volume de hidrogénio adicionado.

No entanto, visto que a simulação considera a aplicação do biogás enriquecido nos mesmos motores de cogeração a biogás da ETVO e que a percentagem de hidrogénio no biogás é de apenas 3%, foram aplicadas as mesmas eficiências de conversão em eletricidade e calor que no biogás sem bioH₂.

Calcula-se que, por contribuição do volume de bioH₂ obtido em C2, haja uma produção de apenas 373 MWh de energia elétrica e 559 MWh de energia calorífica na cogeração. Os restantes 42,3 GWh de energia elétrica e 63,4 GWh de energia sob a forma de calor são produto do biogás gerado na DA de AOV, com um conteúdo energético de 141 GWh (Figura 5.2).

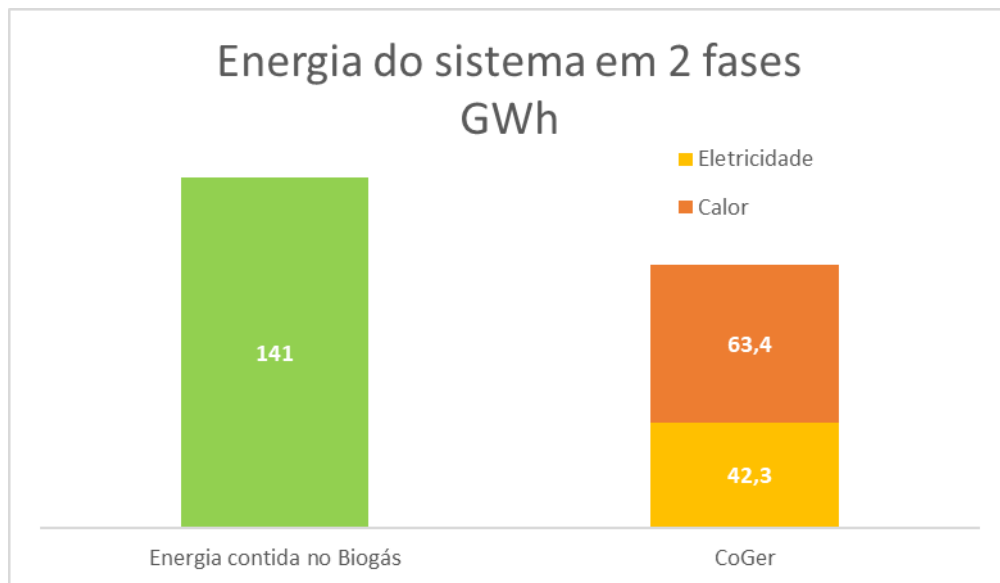


Figura 5.2. Energia obtida por DA de AOV. BioCH₄ – energia contida no biometano produzido;
DA – energia conseguida através da Digestão Anaeróbia

A utilização de AOV efluentes ao reator de FE demonstra uma maior eficiência na produção de biometano, tendo atingido um conteúdo energético 2 vezes superior ao conseguido através da digestão anaeróbia da FORSU.

Com base nos valores experimentais obtidos a partir da DA de AOV, estima-se uma composição do gás com aproximadamente 73% de biometano e os restantes 27% de dióxido de carbono (Salvaterra, 2019) (Figura 5.3).

A literatura sobre ensaios realizados para a produção de biometano a partir dos AOV saídos de reatores de FE condiz com os valores utilizados (Wang and Zhao, 2009; Cavinato *et al.*, 2011). Wang and Zhao (2009) obtiveram uma percentagem $\% v_{CH_4}/v_{biogás}$ na mesma ordem de grandeza para valores semelhantes de OLR (2,9 gSV.L⁻¹.d⁻¹) e rendimento de bioCH₄ (551 m³.kgSV⁻¹).

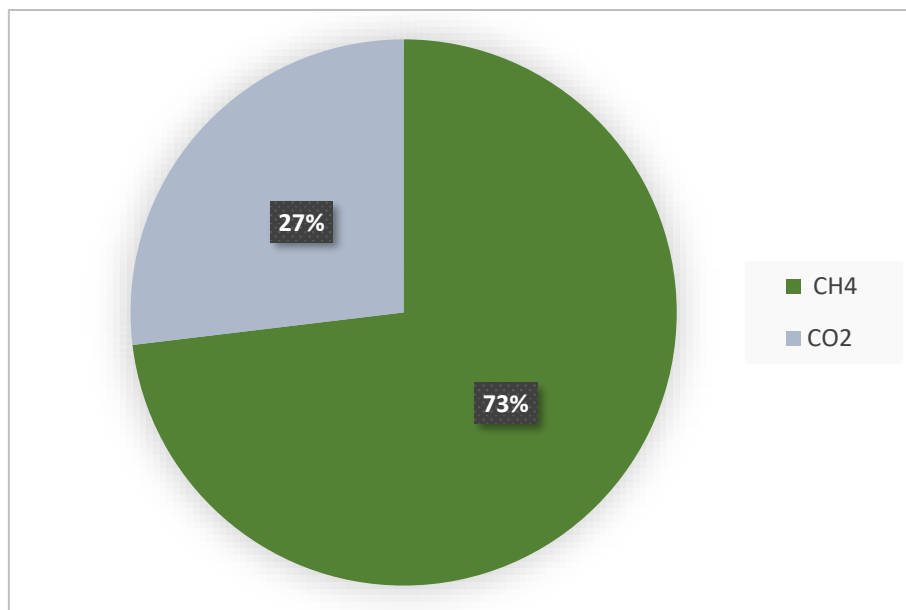


Figura 5.3. Composição do biogás da DA de AOV (Salvaterra, 2019)

5.2.4 Energia produzida no cenário C3

No cenário C3, foi considerada a aplicação do bioH₂ obtido por FE numa célula de combustível do tipo PEM. Considerou-se que a eficiência de conversão da PEMFC considerada foi de 1,7 kWh.m³H₂⁻¹ (Ortigueira, 2019), obtendo-se uma produção de 699 MWh de energia elétrica, sem produção de calor útil associado à utilização da PEM.

Ortigueira (2019) aplicou o bioH₂ obtido por FE numa PEMFC, após a purificação do gás através da solubilização do CO₂ por uma solução de NaOH. O resultado foi um gás rico em bioH₂ (98% v/v) que demonstrou eficiências de conversão em energia elétrica semelhantes à utilização de hidrogénio comercial (>99% v/v).

Para o C3, foi considerado o volume total de hidrogénio obtido no reator de FE, tendo sido apenas assumida a purificação do mesmo por captura do CO₂ contido no biogás. Esta decisão parte da assunção de que é utilizada a filtração por membranas de alta eficiência, em que é possível obter H₂ com <99% de pureza (Lei *et al.*, 2020).

Considera-se vantajoso assumir eficiências elevadas na purificação do hidrogénio devido à intenção de estabelecer um limite superior na determinação do potencial de produção.

Os resultados de eficiência dos motores de cogeração a biogás baseiam-se, como já referido, nas conclusões de Surra (2019), que admite uma eficiência de conversão do biogás em eletricidade na ordem dos 30%, valor que poderá variar para uma mistura enriquecida com hidrogénio, pelo que será útil encontrar valores experimentais para esta mistura em particular (3% v_{H₂}/v_{biogás}).

Resultados e Discussão

Os cálculos de produção de energia tiveram por base o rendimento de bioH_2 de $18,2 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{tsv}^{-1}$, conseguida em laboratório através da FE de amostras de FORSU da mesma instalação (Martins, 2019).

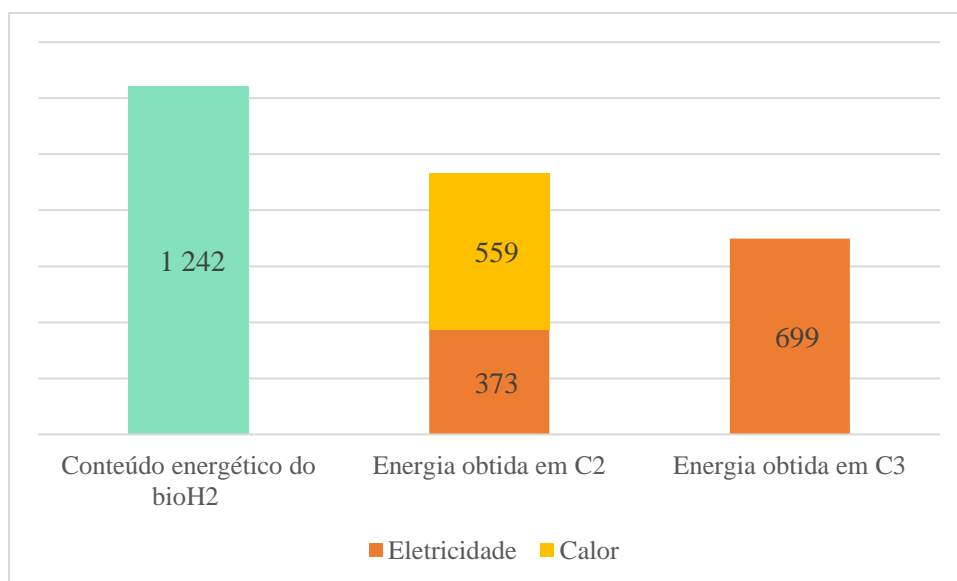


Figura 5.4. Desempenho das aplicações do bioH_2 , em GWh.

Contudo, para efeitos de comparação, foi aplicada uma taxa de produção de bioH_2 de $74,9 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{tsv}^{-1}$ (Ortigueira, 2019) de forma a permitir obter resultados para um caso otimizado e perceber melhor os limites do sistema de FE/DA em série

Consequentemente, foram conseguidos valores de energia elétrica de 1535 MWh e 2879 MWh, por motores de cogeração a biogás e PEMFC, respetivamente (Figura 5.5).

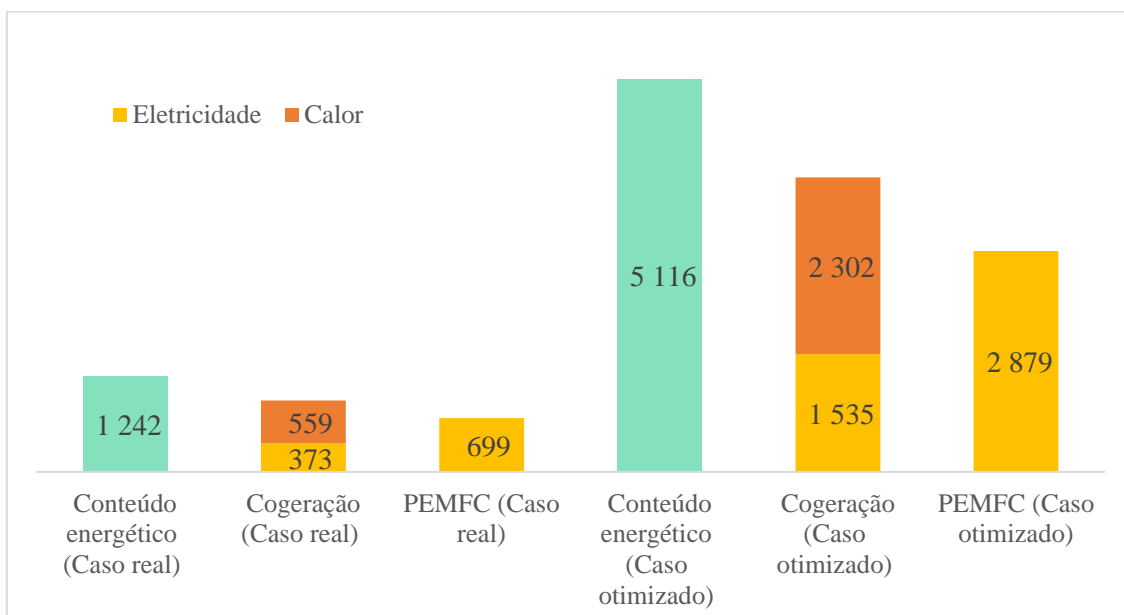


Figura 5.5. Energia produzida, em MWh, a partir do bioH_2 obtido por FE: caso real vs caso otimizado

No caso otimizado é conseguida uma percentagem de 95% de H_2 por volume de biogás da FE, diminuindo a produção de CO_2 , enquanto na simulação com dados relativos à ETVO da Valorsul é conseguida uma percentagem de 32% de H_2 por volume de biogás da FE.

5.3 Comparação entre Cenários

A implementação de uma fase de FE precedente à DA parece aumentar o volume de biometano produzido no sistema, assim como a sua percentagem volúmica no biogás final (Tabela 5.3). Em oposição, devido à FE, dá-se, não só o surgimento de $bioH_2$, mas também a redução da percentagem volúmica de dióxido de carbono no biogás final.

Tabela 5.3. Composição (%v/v) dos biogases à entrada dos motores de cogeração, em cada cenário.

%v/v	H_2	CH_4	CO_2
C1	0%	52%	48%
C2	3%	65%	31%
C3	0%	73%	27%

Numa perspetiva global, existe um aumento da energia produzida através da utilização de efluentes de FE na DA, face ao hidrolisado de FORSU. O primeiro cenário produziu aproximadamente 12% de energia a menos que os cenários de sistema de 2 fases – Tabela 5.4.

Ambos os cenários geradores de energia a partir de hidrogénio apresentam produções globais semelhantes, na ordem dos 106 GWh por ano.

Tabela 5.4. Síntese da produção de cada cenário produtor de H_2 , em GWh

GWh	Eletricidade		Calor		Total
C1	21,3		31,9		53,2
	H_2 0	CH_4 100%	H_2 0	CH_4 100%	
C2	42,3		63,4		105,7
	H_2 0,9%	CH_4 99,1%	H_2 0,9%	CH_4 99,1%	
C3	42,6		62,9		105,5
	H_2 1,6%	CH_4 98,4%	H_2 0%	CH_4 100%	

Legenda: H_2 azul é a contribuição do volume de $bioH_2$ para a produção de energia; CH_4 verde é a contribuição do volume de CH_4 para a produção de energia.

No cenário C2, em que se dá a produção de H_2 a partir de FE da FORSU, e posterior alimentação dos AOV efluentes ao reator de DA para produção de CH_4 , foram produzidos 105,7 GWh de energia, dos quais 42,3 GWh sob a forma de eletricidade e os restantes 63,4 GWh sob a forma de calor, após aplicação da mistura de metano enriquecido aos motores de cogeração a biogás.

Da fração de energia elétrica conseguida neste segundo cenário, apenas 373 MWh tiveram origem por contributo do hidrogénio, o equivalente a menos de 1% da eletricidade total gerada.

Por sua vez, no cenário C3, a contribuição do hidrogénio para a produção de eletricidade através da PEMFC foi de aproximadamente 699 MWh, o que equivale a 1,6% da energia elétrica total.

Relativamente à energia calorífica produzida por contribuição do $bioH_2$ foi igualmente de 0,9% para o cenário C2 e nula para o C3, uma vez que a PEMFC não gera calor útil.

Isoladamente, a aplicação do $bioH_2$ a uma célula do tipo PEM parece favorecer a produção de energia elétrica, chegando a gerar cerca do dobro (+47%) da eletricidade a partir do mesmo volume de $bioH_2$. N

No entanto, é relevante avaliar o balanço global de energia, que inclui a geração de calor útil, uma vez que a ETVO utiliza o calor criado nos motores de cogeração a biogás para manter a temperatura dos biorreatores; com a utilização da PEMFC o total de energia produzida pelo biogás enriquecido diminui de 63,4 GWh para 62,9 GWh.

Tendo em consideração que a perda de calor gerado, ao utilizar uma PEMFC como alternativa aos motores de cogeração a biogás, é de apenas 559 MWh (anualmente) e que o ganho de eletricidade é de 326 MWh (anualmente), a utilização da PEMFC deverá ser justificada com base nos custos de operação de cada tecnologia.

Em termos de aproveitamento bruto de energia produzida, sob forma de eletricidade e calor como um todo, a aplicação do $bioH_2$ nos motores de cogeração da ETVO revela-se mais eficiente face à utilização da PEMFC, uma vez que alcança, no mínimo, 75% de energia útil a partir do conteúdo energético total do biogás.

Em contraste, a aplicação deste gás numa célula de combustível do tipo PEM revela uma maior eficiência de conversão em energia elétrica, na ordem dos 56% quando comparada com a alternativa dos motores de cogeração que consegue apenas 30%.

Também em termos de densidade energética (para os valores de eletricidade produzida), o C3 aparenta ser mais vantajoso: com um valor de $2,25 \text{ kWh.m}^3_{\text{biogás}}^{-1}$ e $1,65 \text{ MWh.t}_{\text{ST}}$, o terceiro cenário revela ser mais eficiente na conversão do biogás em energia útil, assim como mais rentável a nível de rentabilização da matéria-prima (Figura 5.6).

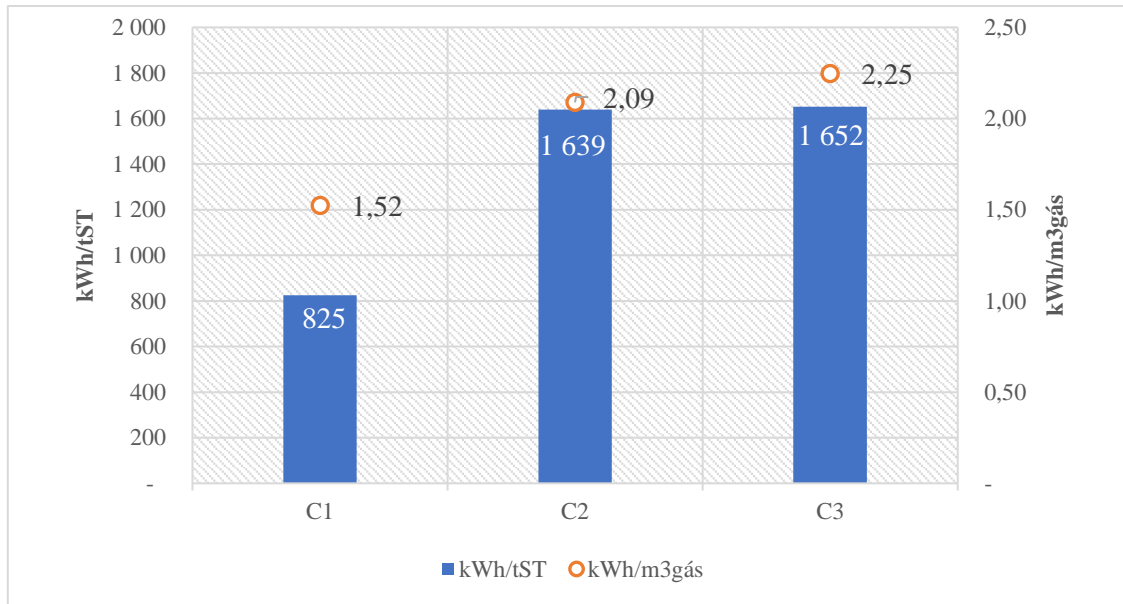


Figura 5.6. Densidade energética dos biogases obtidos em cada cenário.

O C1 apresenta valores de densidade energética de $1,52 \text{ kWh.m}^3_{\text{biogás}}^{-1}$ e $825 \text{ kWh.t}_{\text{ST}}$, e o C2 de $2,09 \text{ kWh.m}^3_{\text{biogás}}^{-1}$ e $1,64 \text{ MWh.t}_{\text{ST}}$.

O segundo cenário apresenta valores de densidade energética semelhantes aos de C3, ainda que ligeiramente inferiores. Esta discrepância assenta na tecnologia ao qual é aplicado o bioH_2 , uma vez que os rendimentos dos processos biológicos de C2 e C3 são idênticos.

Os valores de energia por massa de sólidos processada obtidos no melhor caso simulado encontram-se na ordem dos resultados obtidos no trabalho de Zhu *et al.* (2008) que conseguiu uma densidade energética de $2,14 \text{ MWh.t}_{\text{ST}}$. Porém, esse estudo foi conduzido com base num afluente de menor variabilidade (resíduos de batata) e que obteve maior percentagem volúmica de bioH_2 (45%) na fase de FE.

5.4 Dióxido de Carbono

Ambos os processos biológicos, FE e DA, são produtores de gases inerentemente energéticos, mas ao mesmo tempo produzem CO_2 , ainda que em proporções diferentes.

Este, é na verdade CO_2 biogénico, uma vez que resulta da libertação de CO_2 por via biológica, e que resulta da captura de CO_2 atmosférico por organismos fotossintéticos e inserido na cadeia alimentar da qual fazemos parte; logo, a sua libertação não conta como sendo contributo de emissões de GEE por não existir maior quantidade de CO_2 no ciclo natural de carbono (Ortigueira, 2019).

Deste modo, e à semelhança do CO₂ atmosférico capturado através das mais recentes tecnologias, a utilização e posterior libertação deste carbono são ações neutras em termos de emissões. Surge, agora, uma oportunidade das tecnologias dependentes de processos biológicos de participarem no emergente mercado do CO₂, permitindo renovar o interesse nas mesmas.

Este CO₂ pode ainda ser valorizado energeticamente e convertido em CH₄ através da adição de H₂ (metanização) (AB, 2017; Falcinelli, 2019). A reação permite obter, teoricamente, uma mole de metano por cada mole de CO₂ adicionada a 4 moles de H₂.

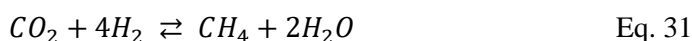
Na Tabela 5.5 são sintetizadas as quantidades de dióxido de carbono oriundos de cada cenário. O volume de CO₂ produzido depende da eficiência de cada processo biológico, não só pela relação %v/v, mas também pelo rendimento da tecnologia de produção; no C2, cerca de 85% do CO₂ gerado tem origem na digestão anaeróbia.

À escala industrial considerada, e para a composição volúmica do biogás admitida, são produzidas 61% mais toneladas de CO₂ do que de CH₄ na DA.

Tabela 5.5. Resumo da produção de CO₂ em cada cenário, em volume (m³) e massa (t)

CO₂	Volume (m³)	Massa (t)
C1	6 546 865	12 937
C2	5 972 530	11 802
C3	5 098 659	10 075

Assim, tendo por base o reagente limitante o bioH₂ (411 233 t), seria possível obter um máximo teórico de 816 359 t de CH₄ a partir da junção do CO₂ e H₂ gerados (Eq. 31).



Como alternativa à utilização direta do bioH₂ para a produção de energia elétrica, seria interessante explorar a sua aplicação em processos de metanização, para produção de CH₄ adicional, juntamente com o CO₂ produzido.

A partir da reação dada pela Eq. 31, e tendo o bioH₂ como reagente limitante, seria possível obter um volume máximo teórico de 262 051 182 m³ de CH₄, o equivalente a produzir mais 792 GWh de eletricidade por ano por cogeração.

6 Conclusões e Trabalho Futuro

6.1 Conclusões

As instalações da ETVO da Valorsul estão equipadas para receber até 40 000 t de RSU por ano, com a possibilidade de serem ampliadas para receber um quantitativo adicional 20 000 t. No ano de 2018, foram tratadas 35 054 t, das quais 25 785 t eram FORSU com 88% de matéria convertida em gás por FE e 85% por DA.

A partir destes dados anuais, foram simulados 3 cenários de produção de energia (C1 a C3) sob a forma de eletricidade e calor, em que se verifica que o cenário C1, descritivo do estado atual da ETVO, produz menos 50% de energia do que os cenários C2 e C3.

Com um total de 21,3 GWh de eletricidade simulada para o primeiro cenário (C1), a partir dos dados de RSU de 2018, os resultados obtidos através da metodologia desenvolvida nesta dissertação encontram-se inflacionados, considerando que o valor de eletricidade publicado pela Valorsul, para o mesmo ano, foi de menos de metade (9,2 GWh).

A produção de energia elétrica no cenário C2 teve apenas 1% de contribuição do volume de bioH₂ obtido por FE através de 22 613 t de FORSU. Os restantes 99% da energia conseguida nos motores de cogeração no cenário C2 provêm do CH₄ obtido a partir da DA dos 13 855 464 t de AOV efluentes do tanque de FE. Isto demonstra uma maior eficiência de conversão do substrato na DA. Parece ser também essencial a otimização da FE.

O cenário C3 atesta a eficiência da aplicação do bioH₂ em células de combustível, como alternativa aos motores de cogeração a biogás. Semelhantemente ao cenário C2, a contribuição do hidrogénio para a produção de energia foi reduzida considerando a produção global do sistema – apenas 1,6% –, sendo que houve um aumento da eletricidade gerada por PEMFC, passando de 370 MWh de energia elétrica produzida nos motores de cogeração, no cenário C2, para 700 MWh de eletricidade produzida na PEMFC, no cenário C3.

Também foi elaborada a quantificação de CO₂ oriundo de cada cenário, não sendo surpreendente que, nas proporções descritas, o cenário C1, onde só existe DA, tenha gerado mais 9% do CO₂ gerado no cenário C2, e mais 22% do CO₂ gerado no cenário C3.

A adaptação do tanque de hidrólise da ETVO parece apresentar vantagens na produção de CH₄ por DA. Apesar da produção de bioH₂ não ser significativa, os cenários do sistema em 2 fases demonstram um aumento na energia produzida a partir do volume de biogás conseguido na DA de AOV.

A utilização do bioH_2 produzido na fase de FE pode ser feita para enriquecimento do biogás ou purificado e aplicado a uma célula de combustível do tipo PEM. Pode ainda ser utilizado para produção adicional de CH_4 , mas esta última opção ficou por explorar no presente trabalho.

A falta de acesso a dados mais concretos acerca da ETVO da Valorsul, como concentração de sólidos, os rendimentos efetivamente conseguidos nas instalações ou os balanços de massa e energia reais, impediu a viabilização desta metodologia numa perspetiva mais próxima da realidade. Este trabalho é, por isso, uma aproximação baseada em dados experimentais, ainda que a partir da mesma matéria-prima.

6.2 Sugestões de Trabalhos Futuros

No decorrer da realização desta dissertação foram existindo uma série de barreiras à obtenção de resultados mais concretos, sobretudo derivadas da falta de dados específicos da instalação em estudo, mas também devido à natureza hipotética da aplicação de tecnologias ainda em desenvolvimento e com margem para otimização.

Seguem, assim, as sugestões do autor para que sejam realizados estudos dedicados ao preenchimento destas lacunas, assim como de temas de interesse futuro na área do biohidrogénio obtido por via biológica:

- 1) Continuação dos trabalhos experimentais de otimização do processo de FE, nomeadamente com utilização de afluentes complementares (lamas de ETAR em que seja utilizado cloreto férrico), com a salvaguarda de análises à FORSU sem pré-tratamento de remoção de sólidos de maior dimensão;
- 2) Aplicação da metodologia deste trabalho aos restantes Sistemas de Gestão de Resíduos Urbanos, desde que sejam facultados os dados necessários acerca do funcionamento das instalações;
- 3) Avaliação do desempenho do bioH_2 na aplicação em diferentes tipos de células de combustível;
- 4) Aplicabilidade de diferentes misturas de biogás de um sistema de 2 fases, com FE seguida de DA, em queimadores convencionais;
- 5) Produção de combustível líquido a partir de bioH_2 e bioCO_2 oriundo de processos biológicos;
- 6) Estudo de viabilidade económica de sistemas híbridos de produção de energia.

Referências Bibliográficas

AB, A. B. (2017) *Audi passa a produzir e-gás, metano sintético*. Available at: <https://www.automotivebusiness.com.br/noticia/25439/audi-passa-a-produzir-e-gas-metano-sintetico> (Accessed: 11 December 2020).

Aghapour Aktij, S. *et al.* (2020) ‘Feasibility of membrane processes for the recovery and purification of bio-based volatile fatty acids: A comprehensive review’, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 81, pp. 24–40. doi: 10.1016/j.jiec.2019.09.009.

Al-Hallaj, S. and Kiszynski, K. (2012) *Hybrid Hydrogen Systems Stationary and Transportation Applications, Green Energy and Technology*. doi: 10.2174/97816080528511120101.

APA (2018) ‘Destinos Finais SIGRU’, *Relatório Anual Resíduos Urbanos 2018*, Anexo II.

Arzamendi, G., Die, P. M. and Gandi, L. M. (2013) ‘Renewable Hydrogen Energy - An Overview’, in *Renewable Hydrogen Technologies*, pp. 1–452. doi: 10.1016/B978-0-444-56352-1.00001-5.

Audi (2020) *Audi g-tron, Página Oficial Audi Portugal*. Available at: <https://www.audi.pt/pt/web/pt/modelos/layer/tecnologia/g-tron.html> (Accessed: 11 December 2020).

Cardoso, J. C. B. (2017) ‘Valorsul SA – Estação de Tratamento e Valorização Orgânica’, *Instituto Politécnico de Tomar*.

Castelló, E. *et al.* (2020) ‘Stability problems in the hydrogen production by dark fermentation: Possible causes and solutions’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119(November). doi: 10.1016/j.rser.2019.109602.

Castillo-Hernández, A., Mar-Alvarez, I. and Moreno-Andrade, I. (2015) ‘Start-up and operation of continuous stirred-tank reactor for biohydrogen production from restaurant organic solid waste’, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(48), pp. 17239–17245. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.046.

Cavinato, C. *et al.* (2011) ‘Optimization of two-phase thermophilic anaerobic digestion of biowaste for hydrogen and methane production through reject water recirculation’, *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 102(18), pp. 8605–8611. doi: 10.1016/j.biortech.2011.03.084.

Cooney, M. *et al.* (2007) 'Two-phase anaerobic digestion for production of hydrogen-methane mixtures', *Bioresource Technology*, 98(14), pp. 2641–2651. doi: 10.1016/j.biortech.2006.09.054.

Correia, R. M. de S. C. (2009) *Produção de biohidrogénio por fermentação anaeróbia, a partir de resíduos fermentescíveis.*, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências.

Das, D., Khanna, N. and Dasgupta, C. N. (2014) *Biohydrogen production: Fundamentals and technology advances*, *Biohydrogen Production: Fundamentals and Technology Advances*. doi: 10.1201/b16574.

DGEG (2018) *O Hidrogénio no Sistema Energético Português: Desafios de integração*.

DGEG (2019) *Integração do Hidrogénio nas cadeias de valor – Sistemas energéticos integrados, mais limpos e inteligentes*.

EC (2020) 'A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe', *Dk*, (9), pp. 1689–1699. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

Elbeshbishy, E. *et al.* (2017) 'A critical review on inhibition of dark biohydrogen fermentation', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 79(May), pp. 656–668. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.075.

Falcinelli, S. (2019) 'Fuel production from waste CO₂ using renewable energies', *Catalysis Today*. Elsevier, 348(May), pp. 95–101. doi: 10.1016/j.cattod.2019.08.041.

Falco, M. De and Basile, A. (2015) *Enriched Methane: The First Step Towards the Hydrogen Economy*. doi: 10.1007/978-3-319-22192-2.

Gerardi, M. H. (2003) *The Microbiology of Anaerobic Digesters*.

Ghimire, A., Frunzo, L., Pirozzi, F., *et al.* (2015) 'A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products', *Applied Energy*. Elsevier Ltd, 144, pp. 73–95. doi: 10.1016/j.apenergy.2015.01.045.

Ghimire, A., Frunzo, L., Salzano, E., *et al.* (2015) 'Biomass enrichment and scale-up implications for dark fermentation hydrogen production with mixed cultures', *Chemical Engineering Transactions*, 43, pp. 391–396. doi: 10.3303/CET1543066.

Hoffman Peter (2012) *Tomorrow 's Energy*.

Horan, N. J. (2018) *Anaerobic Digestion Processes - Applications and Effluent Treatment*, *Green Energy and Technology*. doi: 10.1007/978-981-10-8129-3_1.

IPCC (2019) 'IPCC, 2018: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of cli', *Intergovernmental Panel on Climate Change*. doi: 10.1038/291285a0.

ISO_16818:2008(en) (2020) *Building environment design — Energy efficiency — Terminology*.

Jung, K. W. *et al.* (2011) 'Bioreactor design for continuous dark fermentative hydrogen production', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 102(18), pp. 8612–8620. doi: 10.1016/j.biortech.2011.03.056.

Kim, D. H. and Kim, M. S. (2011) 'Hydrogenases for biological hydrogen production', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 102(18), pp. 8423–8431. doi: 10.1016/j.biortech.2011.02.113.

Kotay, S. and Das, D. (2009) 'Novel dark fermentation involving bioaugmentation with constructed bacterial consortium for enhanced biohydrogen production from pretreated sewage sludge', *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, pp. 7489–7496. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.109.

Lancinha, S. E. (2016) 'Produção de Biogás como Fonte Renovável de Energia a partir de Resíduos da Cultura do Milho', p. 83.

Lapa, N. *et al.* (2018) 'Production of Biogas and bioH₂ Biochemical Methods', in *Biofuels Production and Processing Technology*, pp. 37–39.

Leahy, S. (2018) *This Gasoline Is Made of Carbon Sucked From the Air*, *National Geographic*. Available at: <https://news.nationalgeographic.com/2018/06/carbon-engineering-liquid-fuel-carbon-capture-neutral-science/> (Accessed: 3 November 2020).

Lee, D. Y. *et al.* (2009) 'Effect of iron concentration on continuous H₂ production using membrane bioreactor', *International Journal of Hydrogen Energy*. International Association for Hydrogen Energy, 34(3), pp. 1244–1252. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.093.

Lei, L. *et al.* (2020) 'Carbon membranes for CO₂ removal: Status and perspectives from materials to processes', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 401(June), p. 126084. doi: 10.1016/j.cej.2020.126084.

Lipman, T. E. (2019) 'Fuel Cells and Hydrogen Production', *Fuel Cells and Hydrogen Production*, pp. 783–798. doi: 10.1007/978-1-4939-7789-5.

Machrafi, H. (2011) *Hydrogen Fuel Cells for Road Vehicles, Green Energy and Technology*. doi: 10.2174/97816080528511120101.

Marçal, A. and Teixeira, A. R. (2019) ‘Relatório Anual de Resíduos Urbanos’, *Agência Portuguesa do Ambiente, I.P.*, pp. 1–53.

Martins, I. (2019) ‘O impacto do tempo de retenção hidráulico (TRH) na produção de biohidrogénio (bioH₂) a partir da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU)’.

Mohan, S. V. and Pandey, A. (2013) ‘Biohydrogen’, pp. 537–567.

OECD/IEA (2015) ‘Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells’, p. 81.

Ortigueira, J. *et al.* (2020) ‘Food waste biorefinery: Stability of an acidogenic fermentation system with carbon dioxide sequestration and electricity generation’, *Journal of Cleaner Production*, 270. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122040.

Ortigueira, J. R. (2019) ‘Development and evaluation of an acidogenic biorefinery for food waste valorisation’, *Journal of Trends in Computer Science and Smart Technology*, 2019(02). doi: 10.36548/jtcsst.2019.2.

PNEC (2019a) ‘Plano Nacional de Energia-Clima’, 2019. Available at: <http://www.participa.pt/consulta.jsp?loadP=2585>.

PNEC (2019b) ‘Plano Nacional Energia e Clima 2021-2030’, 2030(Pnec 2030). Available at: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/pt_final_necp_main_pt.pdf.

Porpatham, E., Ramesh, A. and Nagalingam, B. (2007) ‘Effect of hydrogen addition on the performance of a biogas fuelled spark ignition engine’, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12), pp. 2057–2065. doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.09.001.

REA (2019) ‘Relatório do Estado do Ambiente Portugal’, p. 82.

Recebli, Z. *et al.* (2015) ‘Biogas production from animal manure’, *Journal of Engineering Science and Technology*, 10(6), pp. 722–729. doi: 10.1016/j.proeps.2015.08.144.

Redondas, V. *et al.* (2012) ‘Hydrogen production from food wastes and gas post-treatment by CO₂ adsorption’, *Waste Management*. Elsevier Ltd, 32(1), pp. 60–66. doi: 10.1016/j.wasman.2011.09.003.

Ren, N. *et al.* (2011) ‘Biological hydrogen production by dark fermentation: Challenges and prospects towards scaled-up production’, *Current Opinion in Biotechnology*, 22(3), pp. 365–370. doi: 10.1016/j.copbio.2011.04.022.

Ren, N. Q. *et al.* (2007) ‘Assessing optimal fermentation type for bio-hydrogen production in continuous-flow acidogenic reactors’, *Bioresource Technology*, 98(9), pp. 1774–1780. doi: 10.1016/j.biortech.2006.07.026.

República Portuguesa (2018) ‘Plano Nacional Integrado Energia e Clima 2021-2030’, pp. 1–11.

República Portuguesa (2020) ‘Estratégia Nacional para o Hidrogénio (DRAFT)’.

República Portuguesa and DGEG (2019) *Roteiro e plano de ação para o hidrogénio em portugal*.

Romero Aguilar, M. A. *et al.* (2013) ‘Effect of HRT on hydrogen production and organic matter solubilization in acidogenic anaerobic digestion of OFMSW’, *Chemical Engineering Journal*, 219, pp. 443–449. doi: 10.1016/j.cej.2012.12.090.

Ruggeri, B., Tommasi, T. and Sanfilippo, S. (2015) *BioH₂ & BioCH₄ Through Anaerobic Digestion*.

Salvaterra, D. (2019) ‘Produção de Biogás a partir de Ácidos Orgânicos provenientes de um biorreator de “Dark Fermentation”’.

Sankir, M. and Sankir, N. D. (2017) *Hydrogen production technologies*, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints. doi: 10.1002/9781119283676.

Seixas, J. *et al.* (2012) ‘Roteiro Nacional de Baixo Carbono - Modelação de gases com efeito de estufa: Energia e Resíduos’, p. 78.

Singh, A. *et al.* (2015) ‘Biohydrogen production from lignocellulosic biomass: Technology and sustainability’, *Energies*, 8(11), pp. 13062–13080. doi: 10.3390/en8112357.

Sivagurunathan, P. *et al.* (2016) ‘A critical review on issues and overcoming strategies for the enhancement of dark fermentative hydrogen production in continuous systems’, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(6), pp. 3820–3836. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.081.

Surra, E. (2019) ‘BioCH₄ from the Anaerobic co-Digestion of and Maize Cob Wastes the Organic Fraction of Municipal Solid Waste’, (October).

Tapia-Venegas, E. *et al.* (2015) ‘Biohydrogen production by dark fermentation: scaling-up and technologies integration for a sustainable system’, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(4), pp. 761–785. doi: 10.1007/s11157-015-9383-5.

Tian, H. *et al.* (2019) ‘Organic waste to biohydrogen: A critical review from technological development and environmental impact analysis perspective’, *Applied Energy*. Elsevier, 256(September), p. 113961. doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113961.

Tyagi, V. K. *et al.* (2014) ‘Enhancement in hydrogen production by thermophilic anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and sewage sludge - Optimization of treatment conditions’, *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 164, pp. 408–415. doi: 10.1016/j.biortech.2014.05.013.

UN (1998) 'KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE', *Prispevki za Novejšo Zgodovino*, 58(2).

Valorsul (2020) *Estação de Tratamento e Valorização Orgânica*. Available at: <http://www.valorsul.pt/pt/seccao/areas-de-negocio/valorizacao-organica/estacao-de-tratamento-e-valorizacao-organica> (Accessed: 10 July 2020).

Venkata Mohan, S. *et al.* (2010) 'Insight into the dehydrogenase catalyzed redox reactions and electron discharge pattern during fermentative hydrogen production', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 101(6), pp. 1826–1833. doi: 10.1016/j.biortech.2009.10.026.

Wang, J. and Yin, Y. (2017) *Biohydrogen Production from Organic Wastes*. doi: 10.1007/978-981-10-4675-9.

Wang, X. and Zhao, Y. cai (2009) 'A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process', *International Journal of Hydrogen Energy*. International Association for Hydrogen Energy, 34(1), pp. 245–254. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.09.100.

Weber, A. Z. and Lipman, T. E. (2019) *Fuel Cells and Hydrogen Production: Introduction, Fuel Cells and Hydrogen Production*. doi: 10.1007/978-1-4939-7789-5_1051.

Zhang, L. *et al.* (2012) 'Metabolic pathways of hydrogen production in fermentative acidogenic microflora', *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 22(5), pp. 668–673. doi: 10.4014/jmb.1110.10076.

Zhou, M. *et al.* (2018) 'Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: A mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 248, pp. 68–78. doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.121.

Zhu, H. *et al.* (2008) 'Co-production of hydrogen and methane from potato waste using a two-stage anaerobic digestion process', *Bioresource Technology*, 99(11), pp. 5078–5084. doi: 10.1016/j.biortech.2007.08.083.